

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Combinação de técnicas de análises sensorial e cromatográficas para
caracterização da composição química de vinhos tintos da Campanha
Gaúcha resultantes de diferentes manejos dos vinhedos e de tipos de solo**

Karine Primieri Nicolli

Tese de Doutorado

Porto Alegre, 25 de outubro de 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Karine Primieri Nicolli

**Combinação de técnicas de análises sensorial e cromatográficas para
caracterização da composição química de vinhos tintos da Campanha
Gaúcha resultantes de diferentes manejos dos vinhedos e de tipos de solo**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutora em Química

Prof. Dra. Claudia Alcaraz Zini

Orientadora

Prof. Dra. Juliane Elisa Welke

Coorientadora

Porto Alegre, 25 outubro de 2017.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2013 e setembro de 2017, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Claudia Alcaraz Zini e Co-orientação da Professora Doutora Juliane Elisa Welke. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Dr. Henrique Pessoa dos Santos

Profa. Dra. Rosângela Assis Jacques

Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos
Santos

Profa. Dra. Claudia Alcaraz Zini

Profa. Dra. Co-orientador Juliane
Elisa Welke

Doutoranda Karine Primeiri Nicolli

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Claudia Alcaraz Zini, grande profissional e exemplo de dedicação, pela orientação, confiança e incentivo durante todo o projeto.

À professora Dra. Juliane Elisa Welke (ICTA/UFRGS) pela coorientação, atenção, disponibilidade, incentivo e amizade.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) Uva e Vinho, em especial ao pesquisador Dr. Mauro Zanus, Dr Henrique Pessoa, Dr. Celito Guerra pelo apoio no que diz respeito ao acesso às amostras e informações necessárias para a execução deste trabalho.

À pesquisadora Dra. Aline Biasoto Marques (EMBRAPA Semi-Árido) pelo apoio no que diz respeito às análises sensoriais e informações necessárias para a execução deste trabalho.

A todas as vinícolas que colaboraram com o fornecimento das uvas e informações para a execução deste trabalho.

À professora Dra. Rosângela Jacques (IQ/UFRGS) pelo apoio e incentivo neste grupo de pesquisa.

Aos alunos de iniciação científica: Laura Lago, Eduarda Luz e Karine Ivanovick pela ajuda durante a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica (LAAO), especialmente à Janaína Aith Barbará, Érica Souza-Silva, Francieli Mayer pela ajuda na parte técnica e pela amizade.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e FAPERGS (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul) pelo auxílio financeiro.

Aos meus pais, Laurindo e Leonida, e irmã, Camila, mesmo à distância, pelo amor, incentivo e apoio em meus estudos.

Ao meu esposo, Denis, com quem os meus dias são mais felizes, pela companhia durante essa jornada.

Enfim a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ABREVIACÕES	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO	4
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. VINHOS DA CAMPANHA GAÚCHA	5
2.2. MANEJO DOS VINHEDOS E CARACTERÍSTICAS DE SOLO	6
2.3. COMPOSTOS VOLÁTEIS	10
2.4. COMPOSTOS FENÓLICOS	13
2.5. ANÁLISE SENSORIAL	14
2.6. TÉCNICA DE EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS	16
2.7. TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS E ODORÍFEROS	18
2.7.1. GC-O	18
2.7.2. GC/MS, GC×GC/MS e ferramentas estatísticas	19
2.8. TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS	21
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1. VINHOS MERLOT	23
3.2. VINHOS CABERNET SAUVIGNON	26
3.3. MICROVINIFICAÇÃO	28
3.4. ANÁLISE DO PERFIL SENSORIAL DE VINHOS	29
3.4.1. Definição da terminologia descritiva	29
3.4.2. Treinamento de equipe de julgadores	30
3.4.3. Seleção da equipe de julgadores	31
3.4.4. Avaliação das amostras	31
3.5. ANÁLISE DO PERFIL VOLÁTIL DOS VINHOS	32
3.5.1. Reagentes e materiais	32
3.5.2. Extração dos compostos voláteis por HS-SPME	33
3.5.3. Determinação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa monodimensional	33
3.5.4. Cromatografia gasosa olfatométrica (GC-O)	34

3.5.5. Cromatografia gasosa bidimensional com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS).....	37
3.5.6. Identificação e quantificação dos compostos voláteis.....	37
3.6. ANÁLISE DO PERFIL FENÓLICO DOS VINHOS.....	40
3.6.1. Reagentes e material.....	40
3.6.2. Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjos de diodos e fluorescência (HPLC-DAD-FLD).....	42
3.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1. VINHO MERLOT	44
4.1.1. Perfil sensorial dos vinhos Merlot.....	44
4.1.2. Perfil volátil dos vinhos	48
4.1.2.1. <i>Determinação dos compostos voláteis por olfatometria e por cromatografia gasosa monodimensional</i>	48
4.1.2.2. <i>Determinação dos compostos voláteis por GC×GC/TOFMS</i>	55
4.1.2.3. <i>Avaliação das coeluições dos compostos do vinho Merlot</i>	76
4.1.3. Influência do manejo fitotécnico no perfil volátil e sensorial do vinho Merlot.....	79
4.2. VINHOS CABERNET SAUVIGNON.....	91
4.2.1 Perfil sensorial dos vinhos Cabernet Sauvignon	92
4.2.2 Perfil volátil dos vinhos Cabernet Sauvignon	97
4.2.2.1. <i>Avaliação das coeluições dos compostos do vinho Cabernet Sauvignon</i>	111
4.2.2.2. <i>Influência das características do solo, manejo do dossel e orientação solar no perfil volátil do vinho Cabernet</i>	112
4.2.3 Composição fenólica dos vinhos Cabernet Sauvignon.....	115
5. RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS	120
6. CONCLUSÃO	126
7. PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA A ESTE TRABALHO	127
8. TRABALHOS FUTUROS.....	128
9. REFERÊNCIAS	129
ANEXOS	139

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Tratamentos (T) do vinho Merlot nomeados de T1 a T10, avaliados em relação ao perfil volátil dos vinhos da região da Campanha Gaúcha. Os tratamentos foram conduzidos sem irrigação e com amarração dos ramos, exceto para o tratamento T6 (sem amarração dos ramos) e T10 (com irrigação mecânica).	24
Tabela 2. Localização, características do solo, manejo do dossel e orientação das fileiras dos vinhedos na região da Campanha Gaúcha, onde as uvas foram cultivadas para produção dos vinhos Cabernet Sauvignon.	27
Tabela 3. Planejamento experimental utilizado na avaliação sensorial de dez amostras de vinho Merlot, no qual foram realizadas 15 sessões no mesmo dia, sendo que cada sessão continha quatro amostras.	31
Tabela 4. Concentração da solução estoque, da solução de trabalho e faixas de concentração para as curvas de calibração de cada composto fenólico.	41
Tabela 5. Voláteis odoríferos presentes nos vinhos T1B2 e T8B4, avaliados pela GC-O, respectivos índices de retenção (RI), intensidade de odor ($I_{máx}$), frequência de detecção (F), % da área do composto em relação à área total do aromagrama e aroma descrito pela equipe sensorial (condições experimentais no item 3.5.4).	51
Tabela 6. Compostos tentativamente identificados dos vinhos Merlot T1B2 e T8B4 da Campanha Gaúcha, elaborados com uvas cultivadas através de diferentes manejos fitotécnicos e analisados por HS-SPME-GC×GC/TOFMS (condições experimentais no item 3.5.5).	55
Tabela 7. Figuras de mérito para o método HS-SPME-GC×GC/TOFMS utilizado para determinar compostos voláteis dos vinhos Merlot T1B2 e T8B4 da Campanha Gaúcha (condições experimentais no item 3.5.5).	68
Tabela 8. Compostos odoríferos apontados pelos julgadores através da GC-O e suas respectivas coeluições resolvidas através da GC×GC/TOFMS, descrição de odor reportada na literatura e concentração dos compostos nos vinhos Merlot T1B2 e T8B4 (condições experimentais no item 3.5.5).	71
Tabela 9. Autovalores, porcentagem da variância cumulativa e pesos obtidos na análise de componentes principais dos 24 compostos voláteis presentes no vinho Merlot, que	

apresentaram maior razão de Fisher (condições experimentais no item 3.5.5). As variáveis com pesos mais elevados são as que mais contribuíram para explicar esse componente principal específico (em negrito) e foram quantificadas para as 20 amostras (T1 a T10 para bloco 2 e 4), sendo C é a concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$	82
Tabela 10. Produção de uvas por planta para tratamentos com mesma carga de gemas e diferente número de folhas por ramo na safra de 2014 (ANOVA, Tukey, nível de significância 5%).	86
Tabela 11. Precipitação pluvial mensal nos ciclos da videira de 2012/13, 2013/14 e 2014/15 (dados da estação meteorológica do vinhedo) e normais climatológicas (média de 30 anos) de Santana do Livramento.	91
Tabela 12. Média das notas dos atributos de aparência, sabor/sensação bucal e aroma para cada vinho avaliado pelo painel sensorial treinado [doze (12) julgadores, três (3) repetições/amostra], condições experimentais no item 3.4.	94
Tabela 13. Voláteis odoríferos presentes no vinho C1 e avaliados pela GC-O, respectivos índices de retenção (RI), intensidade de odor ($I_{\text{máx}}$), frequência de detecção (F), % da área do composto em relação à área total do aromagrama e odor descrito pela equipe sensorial (condições experimentais no item 3.5.4).	97
Tabela 14. Compostos odoríferos apontados pelos julgadores através da GC-O e suas respectivas coeluições resolvidas através da GC×GC/TOFMS, descrição de odor reportada na literatura e concentração dos compostos nos vinhos Cabernet Sauvignon. As condições experimentais estão descritas no item 3.5.5.	106
Tabela 15. Conteúdo de compostos fenólicos em vinhos Cabernet Sauvignon obtidos de diferentes vinhedos da Campanha Gaúcha (condições experimentais foram descritas no item 3.6.2 e as características do cultivo de cada um dos vinhedos que deram origem aos vinhos foram mencionadas na Tabela 2).	116

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Sistema de condução da videira, onde observa-se: A) gema que deu origem às brotações de ramos, B) videira no início da brotação, C) parte aérea da planta chamado de dossel (conjunto de ramos e folhas que se desenvolvem na videira) e porta enxerto recebido pela planta no início do cultivo para seu desenvolvimento vigoroso e boa produtividade do dossel, D) fio onde é feita a amarração dos ramos para sustentação do vinhedo, E) vinhedo da Campanha Gaúcha – mais informações estão disponíveis no Glossário (**Anexo I**). 7
- Figura 2.** Níveis de radiação incidente na região dos cachos, em relação à orientação das fileiras em sistema vertical (espaldeira). Modificado a partir de Mullis et al. 10
- Figura 3.** Diferentes manejos fitotécnicos adotados no vinhedo da Vinícola Santa Colina, em Santana do Livramento. Os experimentos de T1 a T9 apresentaram variações no espaçamento entre plantas, nº de gemas por planta e nº de folhas por ramo. O experimento T10 se constitui no mesmo tratamento do experimento T4, acrescido de irrigação por gotejamento. A letra T designa “tratamento”. 25
- Figura 4 .** Mapa da região da Campanha Gaúcha apontando a localização dos vinhedos que foram selecionados para a condução dos experimentos com os vinhos de uvas Cabernet Sauvignon. 26
- Figura 5.** Técnicas utilizadas para determinação dos compostos com aroma ativos nos vinhos da Campanha Gaúcha (A). Esquema do sistema GC-O e GC-FID, no qual se pode observar um aromagrama e um cromatograma hipotéticos, respectivamente, e (B) cromatógrafo gasoso adaptado para o sistema olfatométrico: B1) escala do Sistema de Coleta de Dados Tempo-Intensidade (SCDTI), B2) tubo de vidro recoberto por um material isolante de cor preta, utilizado pelo julgador, B3) cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (FID) e olfatométrico, B4) balão de umidificação do ar. 36
- Figura 6.** Esquema da sequência de análises realizadas com os vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon. “T” se refere aos tratamentos especificados na **Tabela 1** e B se refere ao bloco em que as uvas foram colhidas. B2 e B4 representam blocos, cujas solos são diferentes: argiloso e arenoso, respectivamente. “C” se refere aos vinhos

provenientes de diferentes vinhedos da Campanha Gaúcha especificados na **Tabela 2**.
..... 40

Figura 7. Análise de componentes principais (PCA) dos descritores de aparência, aroma e sabor, gerados a partir da análise descritiva quantitativa (QDA) para os 20 vinhos Merlot elaborados com uvas cultivadas sob diferentes manejos fitotécnicos descritos na **Tabela 1** (condições experimentais no item 3.1). Tn indica o tratamento de acordo com a **Figura 3**, sendo “n” o número do tratamento e Bn indica o bloco, sendo “n” o número do bloco, de acordo com a **Tabela 1**. As cores são as mesmas para os vinhos de uma só replicata. As médias das notas dos atributos de aparência, sabor/sensação bucal e aroma para cada vinho avaliado está em **Anexo VII**. 45

Figura 8. Cromatograma (A) e respectivo aromagrama (B) do vinho T1B2, onde (m) corresponde ao 2-metil propanoato de etila, (y) ao 2,3-butanodiona, (n) ao butanoato de etila, (e) ao 1-propanol, (f) ao 2-metil-1-propanol, (o) ao acetato de isoamila, (g) ao 3-metil-1-butanol, (p) ao hexanoato de etila, (q) ao octanoato de etila, (a) ao ácido acético, (h) ao 2,3-butanodiol, (i) ao 1-octanol, (r) ao decanoato de etila, (b) ao ácido butanoico, (s) ao butanodioato de dietila, (α) ao 3-metiltio-1-propanol, (z) à carvona, (k) ao 1-decanol, (t) ao benzenoacetato de etila, (u) ao acetato de 2-feniletila, (c) ao ácido hexanoico, (v) ao hexanodioato de dietila, (l) ao feniletil álcool, (x) ao tetradecanoato de etila, (d) ao ácido nonanoico, (w) ao hexadecanoato de metila. 49

Figura 9. Cromatograma (A) e respectivo aromagrama (B) de vinho T8B4, onde (m) corresponde ao propanoato de etila, (y) ao 2,3-butanodiona, (n) ao butanoato de etila, (e) ao 1-propanol, (f) ao 2-metil-1-propanol, (o) ao acetato isoamila, (g) ao 3-metil-1-butanol, (p) ao hexanoato de etila (q) ao octanoato de etila, (a) ao ácido acético, (h) ao 2,3-butanodiol, (i) ao 1-octanol, (r) ao decanoato de etila, (b) ao ácido butanoico, (j) ao 1-nonanol, (s) ao butanodioato de dietila, (α) ao 3-metiltio-1-propanol, (z) à carvona, (t) ao benzenoacetato de etila, (u) ao acetato de 2-feniletila, (c) ao ácido hexanoico, (v) ao hexanodioato de dietila, (l) ao feniletil álcool, (d) ao ácido nonanoico. 50

Figura 10. Separação dos compostos voláteis do *headspace* de vinho Merlot. (A) Diagrama de cores obtido por GC×GC/TOFMS. O gradiente de cores reflete a intensidade do sinal, sendo que o azul representa os sinais mais baixos e o vermelho os mais intensos. Alguns compostos voláteis não são visíveis nesse cromatograma devido à intensidade maior de alguns ésteres e álcoois. As condições cromatográficas estão descritas no item 3.5.5. (B) A região expandida do diagrama de cores apresenta em

detalhes a coeluição de dois picos na 1D . (C) Separação de acetato de 2-feniletila (linha verde) e β -damascenona (linha preta) pela 2D . (D) Deconvolução espectral para acetato de 2-feniletila (m/z 104, floral) e β -damascenona (m/z 69, rosas). Esses compostos correspondem aos números/letras “u” e 174, respectivamente, na **Tabela 6**. 77

Figura 11. Análise dos componentes principais (PCA) feita a partir das áreas cromatográficas centralizadas dos 24 compostos voláteis com maior razão de Fisher, determinados através da análise por GC×GC dos vinhos Merlot produzidos com uvas provenientes de diferentes manejos fitotécnicos (item 3.1). Os números que constam na PCA correspondem à numeração dos compostos apresentada na **Tabela 3**. Tn indica o tratamento de acordo com a **Figura 3**, sendo “n” o número do tratamento e Bn indica o bloco, sendo “n” o número do bloco. 81

Figura 12. Avaliação sensorial dos vinhos Merlot provenientes dos tratamentos com diferentes números de folhas por ramo e mesma carga de gema por planta, através da QDA (T2: 6 folhas por ramo, T3: 10 folhas por ramo, T4: 15 folhas por ramo, T5: 20 folhas por ramo). 89

Figura 13. Avaliação sensorial dos vinhos provenientes dos tratamentos com amarração (T5) e sem amarração (T6) dos ramos (a carga de gemas por planta e o número de folhas por ramo foi o mesmo em ambos os tratamentos, 30 gemas e 20 folhas, respectivamente) através da DQA. 90

Figura 14. Média das notas dos 18 atributos sensoriais gerados através de análise descritiva quantitativa (QDA) para caracterizar o perfil dos vinhos Cabernet Sauvignon produzidos com uvas cultivadas em diferentes vinhedos da Campanha Gaúcha (C1 a C5 como mostrado na **Tabela 2 e Figura 2**): A) atributos de aroma (intensidade aromática, aroma indesejável, aroma de frutas vermelhas, aroma de frutas secas, aroma alcoólico, aroma herbáceo, aroma de especiarias e aroma vegetal) e B) atributos de aparência (intensidade de cor, tonalidade vermelho-púrpura, brilho) e sabor/sensação bucal (persistência, acidez, amargura, adocicado, adstringência, corpo, harmonia olfato-gustativa). Todas estas características sensoriais estão descritas no **Anexo IV**. 93

Figura 15. Cromatograma (A) e respectivo aromagrama (B) de vinho Cabernet Sauvignon C1, onde (m) corresponde ao propanoato de etila, (y) ao 2,3-butanodiona, (n) ao butanoato de etila, (e) ao 1-propanol, (77) 3-metil-butanoate de etila, (f) ao 2-metil-1-propanol, (o) ao acetato de isoamila, (20) ao 1-butanol, (g) ao 3-metil-1-butanol,

(p) ao hexanoato de etila, (124) ao 3-hidroxi-2-butanona, (q) ao octanoato de etila, (a) ao ácido acético, (65) benzaldeído, (h) ao 2,3-butanodiol, (i) ao 1-octanol, (131) a butirolactona, (r) ao decanoato de etila, (s) ao butanodioato de dietila, (α) ao 3-metiltio-1-propanol, (196) 1,2-dihidro-1,1,6-trimetilnaftaleno, (98) pentanodioato de dietila, (u) ao acetato de 2-feniletila, (l) ao feniletil álcool, (54) ao 1-dodecanol, (10) ao ácido octanoico. 100

ABREVIACÕES

¹ D	Primeira dimensão
¹ t _R	Tempo de retenção na primeira dimensão
² D	Segunda dimensão
² t _R	Tempo de retenção na segunda dimensão
1D	Monodimensional (do inglês, <i>one-dimension</i>)
2D	Bidimensional (do inglês, <i>two-dimension</i>)
AEDA	Análise por diluição do aroma (do inglês, <i>aroma extract dilution analysis</i>)
ANOVA	Análise de variância (do inglês, <i>analysis of variance</i>)
CHARM	<i>Combined hedonic aroma response measurement</i>
DAD	Detector de arranjo de diodos (do inglês, <i>diode array</i>)
DB-17ms	Coluna capilar de fase estacionária composta por 50% de dimetilpolisiloxano e 50% de fenilmetilpolisiloxano
DB-5	Coluna capilar de fase estacionária composta por 5% de fenilmetilpolisiloxano e 95% de dimetilpolisiloxano
DB-WAX	Coluna capilar de fase estacionária composta por polietileno glicol
DVB/CAR/PDMS	Revestimento de divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano em SPME
GC-O	Cromatografia gasosa olfatométrica (do inglês, <i>gas chromatography - olfactometry</i>)
GC/qMS ou GC/MS ou 1D-GC/MS	Cromatografia gasosa monodimensional acoplada a detector de espectrometria de massas (do inglês, <i>gas chromatography with mass spectrometric detector</i>)
GC×GC/TOFMS	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à detector de espectrometria de massas por tempo-de-voo (do inglês, <i>comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector</i>)
GC-FID	Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (do inglês, <i>gas chromatography with flame ionization detector</i>)

HPLC-DAD-FLD	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjos de diodos e fluorescência (do inglês <i>high performance liquid chromatography with diode array and fluorescence</i>)
HS-SPME	Microextração em fase sólida no modo <i>headspace</i> (do inglês, <i>headspace solid phase micro extraction</i>)
IBRAVIN	Instituto Brasileiro do Vinho
ICH	Conferência Internacional de Harmonização (do inglês, <i>International Conference on Harmonization</i>)
IG	Indicação Geográfica
LLE	Extração líquido-líquido (do inglês, <i>liquid-liquid extraction</i>)
LOD	Limite de detecção (do inglês, <i>limit of detection</i>)
LOQ	Limites de quantificação (do inglês, <i>limit of quantification</i>)
m/z	Razão massa/carga
MDIC	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio
NIF	Frequência de impacto nasal (do inglês, <i>nasal impact frequency</i>)
OAV	Valor da atividade olfativa (do inglês, <i>odor activity value</i>)
OSME	<i>Odor specific magnitude estimation</i>
OGA	Análise olfatométrica global (do inglês, <i>olfactometric global analysis</i>)
PC	Componente principal (do inglês: <i>principal component</i>)
PCA	Análise de componentes principais (do inglês, <i>principal component analysis</i>)
PDMS	Revestimento de polidimetilsiloxano
QDA	Análise descritiva quantitativa (do inglês, <i>quantitative descriptive analysis</i>)
RI	Índice de retenção (do inglês, <i>retention index</i>)
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês, <i>relative standard deviation</i>)
SBSE	Extração sortiva em barra de agitação (do inglês, <i>stir bar sorptive extraction</i>).
SECEX	Secretaria de Comércio Exterior
SPE	Extração em fase sólida (do inglês, <i>solid phase extraction</i>)
S/N	Relação sinal/ruído (do inglês, <i>signal/noise</i>)
SCDTI	Sistema de coleta de dados tempo-intensidade
UV-Vis	Detector UV-visível

RESUMO

A combinação de técnicas analíticas cromatográficas e sensoriais é essencial para a elucidação das características do aroma de vinhos, dada a complexidade dos compostos voláteis e das coeluições cromatográficas que ocorrem tanto em colunas polares, como apolares em uma só dimensão. Dois vinhos finos elaborados com uvas Merlot e Cabernet Sauvignon da Campanha Gaúcha foram escolhidos como estudos de caso para demonstração das vantagens da conjugação de várias técnicas cromatográficas e sensoriais, tendo-se em vista também a busca de reconhecimento da qualidade destes vinhos através de sua caracterização, bem como o aumento de sua competitividade no mercado nacional e internacional. Os vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon foram investigados através do emprego conjugado das seguintes técnicas analíticas: microextração em fase sólida no modo *headspace* (HS-SPME), cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MS), GC-O (olfatométrica), análise descritiva quantitativa (QDA), cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjos de diodos e fluorescência (HPLC-DAD-FLD) e cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo-de-voo (GC×GC/TOFMS) para avaliação dos manejos (carga de gemas, área foliar, organização do dossel, orientação solar, irrigação) dos vinhedos e tipos de solo da região que resultasse em vinho de melhor qualidade. A GC×GC foi essencial para apontar os principais compostos que contribuíram para o aroma dos vinhos, especialmente quando coeluídos em 1D-GC. Aroma de frutas vermelhas apontado por QDA e GC-O foi vinculado à maior concentração de acetato de 2-feniletila/ β -damascenona, hexanoato de etila e octanoato de etila em um vinho Merlot e ao emprego de uma menor carga de gemas por planta (20 gemas) no vinhedo. Seis folhas por ramo (manejo com menor área foliar/ planta) indicou a contribuição negativa do ácido hexanoico e do 3-metiltio-1-propanol para o aroma do vinho. Para um dos vinhos Cabernet Sauvignon observou-se uma possível relação dos compostos voláteis com o aroma de frutas vermelhas (QDA e GC-O) e à maior exposição solar dos cachos de uva, resultante do vinhedo com maior organização do dossel, orientação solar adequada e solo acrisol. A HPLC-DAD-FLD apontou compostos fenólicos, como antocianinas e ácido *p*-cumárico, possivelmente responsáveis pelos atributos sensoriais de aparência e

sabor/sensação bucal nos vinhos Cabernet Sauvignon. Embora tenham sido encontrados atributos sensoriais positivos nos vinhos dessa região, também foram verificados atributos negativos, evidenciando-se a necessidade de investigações científicas posteriores para melhoria da qualidade, que incluam a conjugação das técnicas analíticas citadas, bem como o aprimoramento das etapas de cultivo das uvas, produção e envelhecimento dos vinhos.

ABSTRACT

A combination of chromatographic and sensory analytical techniques is essential for the elucidation of the aroma characteristics of wines, given the complexity of the volatile mixture of compounds and the chromatographic coelutions that occur in both polar and non polar columns in a single dimension. Two fine wines elaborated with Merlot and Cabernet Sauvignon grapes from the Campanha Gaúcha were chosen as case studies to demonstrate the advantages of the conjugation of several chromatographic and sensory techniques. Results obtained also aimed to characterize their volatile compounds to provide recognition of their quality and increase their competitiveness in the national and international market. Merlot and Cabernet Sauvignon wines were investigated through the conjugated use of the following analytical techniques: headspace solid phase microextraction (HS-SPME), gas chromatography with mass spectrometric detection (GC/MS), GC-O (O, olfatometry), quantitative descriptive analysis (QDA), high performance liquid chromatography with diode array and fluorescence (HPLC-DAD-FLD) and comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometric detection (GC×GC/TOFMS) to evaluate the management (bud load, foliar area, canopy organization, solar orientation, irrigation) of the vineyards and soil types of the region that resulted in better wine quality. GC×GC was essential to show the compounds that mainly contributed to the aroma of wines, especially when coelutions occurred in 1D-GC. Red fruit aroma pointed by QDA and GC-O in a Merlot wine was related to 2-phenylethyl acetate/ β -damascenone, ethyl hexanoate, and ethyl octanoate, and to the use of the lowest load of buds per plant (20 buds/plant) in the vineyard. Six leaves per branch (management with the lowest number of leaves/branch) have indicated a negative contribution of hexanoic acid and 3-methylthio-1-propanol to wine aroma. A possible relationship between the volatile compounds and the red fruit aroma (QDA and GC-O) of one of the Cabernet Sauvignon wines was observed. Grapes used to elaborate this wine were subjected to a greater sun exposure resulting from a better organized canopy vineyard, adequate solar orientation and acrisol soil. HPLC-DAD-FLD analyses of Cabernet Sauvignon wines showed phenolic compounds that may possibly be related to sensory attributes of appearance and taste/mouth-feel. Although positive sensory attributes were found in the wines of this region, negative attributes were also verified, which means that further scientific

investigations are necessary to improve quality, including the use of several analytical and sensory techniques, as well as the improvement of the stages encompassed in cultivation of grapes, production and aging of wines.

1. INTRODUÇÃO

Os vinhos finos elaborados a partir de uvas *Vitis vinifera* “Merlot” e “Cabernet Sauvignon” estão entre as mais produzidas no mundo. A região da Campanha Gaúcha é a segunda maior região produtora de vinhos do Brasil (atrás apenas da Serra Gaúcha) e busca o reconhecimento de qualidade dos seus vinhos, bem como o aumento de competitividade no mercado através de um título de Indicação Geográfica (IG). Os vinhos nacionais são submetidos à forte competição com os vinhos produzidos na França, Espanha, Argentina, Chile, e outros¹. Pelo fato da Campanha Gaúcha ser um região vitícola relativamente nova, existem poucos estudos que tenham investigado a qualidade dos vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon dessa região, podendo-se citar o estudo da composição fenólica dos vinhos Merlot² e Cabernet Sauvignon³, e efeito da desfoliação em videiras da variedade Cabernet Sauvignon sobre características físico-químicas⁴ que trataram estritamente dos aspectos de intensidade da cor, acidez e pH, respectivamente. Contudo, uma avaliação mais abrangente da qualidade desses vinhos envolve diferentes parâmetros sensoriais, como por exemplo, aroma, sabor e aparência. Essas características sensoriais que desempenham papel importante na aceitabilidade e distinção dos vinhos podem ser avaliados pela composição volátil e fenólica⁵⁻⁷.

As características de solo, clima e tipos de cultivar influenciam nos critérios de qualidade. No entanto, é possível obter qualidade enológica superior, mesmo quando as videiras são cultivadas em uma região já reconhecida como de boa qualidade, quando se promovem ações adequadas de manejo das videiras⁸. A implantação dos vinhedos e práticas de manejo adotadas na região da Campanha Gaúcha foram baseadas em experiências e procedimentos desenvolvidos em outras regiões vitivinícolas do país e do mundo, com condições edafoclimáticas muito distintas, visto que não se tem informação específica sobre este tema para esta região em particular⁹. Entretanto, sabe-se que a condução de um manejo adequado para as videiras da Campanha Gaúcha é de fundamental importância para se atingir a máxima qualidade dos vinhos desta região.

O manejo fitotécnico pode influenciar no perfil volátil e fenólico dos vinhos, sendo os compostos voláteis relacionados ao aroma e os compostos fenólicos ao sabor e a aparência, os quais são características importantes para definição da qualidade do vinho. Técnicas sensoriais e analíticas que têm sido empregadas para avaliar a qualidade do vinho. Entre os métodos sensoriais, podem ser feitas análises discriminativas

(comparação pareada, ordenação, comparação múltipla), afetivas (teste de aceitação e preferência) e descritivas (método Spectrum, análise descritiva quantitativa). A análise descritiva quantitativa (QDA, do inglês *quantitative descriptive analysis*) é uma técnica de análise sensorial que proporciona uma descrição completa de todas as propriedades sensoriais de um produto, representando um dos métodos mais sofisticados para a caracterização sensorial na área de bebidas¹⁰, incluindo o vinho^{11,12}.

Os compostos voláteis são removidos da matriz por diversas técnicas de extração. As técnicas clássicas de extração utilizadas na determinação do perfil volátil de vinhos como extração líquido-líquido (LLE, do inglês *liquid-liquid extraction*), bem como à extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) vem sendo substituídas por técnicas de microextração¹³. Uma das mais amplamente empregadas é a técnica de microextração em fase sólida no modo *headspace* (HS-SPME, do inglês *headspace solid phase micro extraction*). Para extração apenas dos compostos voláteis, a fibra é exposta ao *headspace* (HS) da amostra, a uma determinada temperatura.¹⁴

A cromatografia gasosa acoplada ao detector de espectrometria de massas (GC/qMS, do inglês *gas chromatography with mass spectrometry*) é uma técnica analítica adequada para a determinação qualitativa e quantitativa de compostos voláteis de vinhos^{15,16}. A identificação dos voláteis importantes para o aroma dos vinhos requer a utilização da olfatometria, que quando associada à cromatografia é chamada de CG olfatométrica (GC-O, do inglês *gas chromatography-olfactometry*), pois nem todos os compostos voláteis contribuem efetivamente para o aroma. Os compostos voláteis presentes nos vinhos Merlot^{15,17} e Cabernet Sauvignon^{7,15,17-19} foram estudados através de GC-O e GC/MS. Nos últimos anos, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS, do inglês *comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector*) tem gerado resultados superiores à cromatografia monodimensional, devido à sua melhor capacidade de pico, sensibilidade, seletividade e resolução^{6,20}. Na caracterização dos vinhos Merlot brasileiros⁶ e Cabernet Sauvignon australianos⁷ por GC×GC/TOFMS foram detectados 179 e 232 compostos voláteis, respectivamente. Chin et al.²⁰ resolveram coeluições por GC×GC que coincidem com região de odor observadas através da GC-O em vinhos Merlot da Austrália e demonstram assim a importância do uso combinado da olfatometria e GC×GC para uma identificação correta dos compostos que coeluem na GC monodimensional e influenciam no aroma do vinho. Além disso, o uso da cromatografia gasosa, tanto

monodimensional quanto bidimensional, combinada com análise de componentes principais (PCA, do inglês *principal component analysis*) vem sendo explorado em estudos relacionados a voláteis de bebidas, incluindo o vinho Merlot e Cabernet Sauvignon, para diferenciação de vinhos de acordo com a variedade de uva empregada na vinificação⁶ e distinção de vinhos Merlot produzidos sob diferentes frequências de irrigação²¹. No entanto, a combinação das técnicas GC-O, GC/MS e GC×GC/TOFMS para a avaliação dos vinhos Merlot e Cabernet em função dos contrastes dos manejos dos vinhedos está sendo utilizada pela primeira vez. Estudos sobre o manejo do dossel para vinhos Merlot da Serra Gaúcha²² e Cabernet Sauvignon da Austrália²³ já avaliaram a composição volátil dos através da GC/MS e GC×GC/TOFMS, respectivamente, porém sem identificar os compostos odoríferos dos vinhos.

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *high performance liquid chromatography*) é a técnica analítica mais utilizada para determinação e quantificação de compostos fenólicos devido a sua versatilidade, precisão, relativo baixo custo e ausência de interferentes^{5,24}. Frequentemente, é utilizado detectores de UV-visível (UV-Vis) e fluorescência com colunas C18 sendo a fase móvel aquosa com gradientes de metanol ou acetonitrila^{5,24-27}. Além disso, as amostras de vinho são analisadas após serem filtradas com filtro de membrana 0,45 µm sem precisar etapas prévias de extração dos compostos fenólicos^{5,27-29}. Belmiro et al.³ avaliaram a composição fenólica e a relacionaram com a origem geográfica de vinhos Cabernet Sauvignon da América do Sul por HPLC-DAD. Schwarz et al.³⁰ avaliaram o efeito da copigmentação entre antocianinas e ácidos fenólicos em vinhos Cabernet Sauvignon da Espanha através da HPLC-DAD. Outros estudos avaliaram o impacto da remoção das folhas da videira sobre as antocianinas e os taninos em vinhos Merlot da Itália³¹ e sobre os compostos fenólicos dos vinhos Merlot, Cabernet Sauvignon e Cabernet Franc do Canadá⁵, além do efeito do vigor vegetativo sobre a composição fenólica de uvas Cabernet Sauvignon do Chile³⁰. No entanto, a composição fenólica dos vinhos Cabernet Sauvignon da Campanha Gaúcha em função de manejos dos vinhedos que envolvam o controle do vigor vegetativo da videira ainda não foi estudada.

Em suma, a determinação de compostos voláteis e fenólicos juntamente com os atributos sensoriais presentes nos vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon pode atuar como importantes ferramentas para a seleção do adequado manejo dos vinhedos da Campanha Gaúcha a fim de colaborar para a qualidade do vinho e desenvolvimento sócio-econômico da região.

1.1 OBJETIVO

Investigar o potencial do emprego combinado de técnicas de análises cromatográficas (GC-O, GC-FID, GC/qMS e GC×GC/TOFMS, HPLC-DAD-FLD) e de análise sensorial (QDA) para o estudo de compostos voláteis que apresentem impacto odorífero e de compostos fenólicos em vinhos tintos da Campanha Gaúcha submetidos a diferentes manejos dos vinhedos e tipos de solo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar quais são os melhores vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon, respectivamente, da Campanha Gaúcha, através de perfis sensoriais, obtidos por QDA.
- Avaliar qualitativamente o perfil volátil dos vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon procedentes da Campanha Gaúcha utilizando HS-SPME, GC-O, GC-FID, GC/qMS e GC×GC/TOFMS.
- Avaliar quantitativamente o perfil volátil do vinho Merlot e do vinho Cabernet Sauvignon, definido como o melhor através da QDA e GC-O, utilizando HS-SPME-GC×GC/TOFMS.
- Definir a melhor estratégia de cultivo para qualidade enológica da uva Merlot através de avaliações cromatográficas e sensoriais dos vinhos provenientes de diferentes tratamentos de manejo dos vinhedos (manejo do dossel, amarração, irrigação).
- Avaliar a composição fenólica dos vinhos Cabernet Sauvignon procedentes da Campanha Gaúcha utilizando HPLC.
- Definir o vinhedo que apresenta as melhores características de solo, manejo do dossel e orientação solar das fileiras de videiras da região da Campanha Gaúcha, tendo por base as avaliações cromatográficas, sensoriais e perfil fenólico dos vinhos Cabernet Sauvignon.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. VINHOS DA CAMPANHA GAÚCHA

No período de 2006 a 2015 houve um aumento de 12,9% na produção de vinho no Brasil¹. O Rio Grande do Sul, estado que responde por cerca de 90% da produção da uva para processamento no Brasil, produziu 750 milhões de quilos dessa fruta em 2017. Deste total, 672 milhões de quilos são de variedades americanas e híbridas, usadas na elaboração de vinho de mesa e suco, e 78 milhões de quilos são de uvas *Vitis vinifera*, usadas para elaborar vinhos finos e espumantes, os quais representam produtos de maior valor agregado¹. Os vinhos finos elaborados a partir de uvas *Vitis vinifera* “Merlot” e “Cabernet Sauvignon” estão entre as mais produzidas no mundo^{32,33}.

A Serra Gaúcha, principal região produtora de vinhos do Brasil, tem apresentado crescimento nas vendas, tanto no mercado nacional, quanto internacional. Nesse contexto, também é importante salientar que novas regiões produtoras, como por exemplo, a Campanha Gaúcha vem se destacando pelo crescente investimento na vitivinicultura, principalmente na produção de vinhos finos³⁴. A área com cultivo de *Vitis vinifera* L., passou de 11,8% para 19,9% dos anos de 1996 a 2015, sendo Cabernet Sauvignon, Chardonnay, Tannat, Merlot, Pinot Noir e Sauvignon Blanc as principais cultivares, que juntas correspondem a 70,1% da área de viticultura na Campanha Gaúcha. As cultivares Cabernet Sauvignon e Merlot representaram 29,0% da área cultivada e 27,9% da produção de uvas em 2015, segundo a base dados da Embrapa³⁵.

Na busca por reconhecimento de qualidade e segurança para o consumidor, bem como de um aumento de sua competitividade no mercado, uma vez que os vinhos nacionais são submetidos à forte competição com os vinhos produzidos na França, Espanha, Argentina, Chile, entre outros, os produtores de vinho da Campanha Gaúcha buscam o título de Indicação Geográfica (IG)¹. O registro de IG, concedido pelo Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), é conferido a produtos ou serviços que são característicos do seu local de origem, o que lhes atribui reputação, valor intrínseco e identidade própria, além de os distinguir em relação aos seus similares disponíveis no mercado³⁶. Acrescenta-se a isto o fato de a aquisição de IG fomentar o enoturismo e demais atividades econômicas da região em questão.³⁷ Vários requisitos são necessários para que se obtenha este registro, como por exemplo: produtores ou

prestadores de serviços devem estar organizados numa entidade representativa, deve haver um regulamento de uso do nome geográfico e a comprovação da existência de uma estrutura de controle, descrição do produto, características do produto, entre outros. Portanto, o estabelecimento de um manejo fitotécnico adequado ao tipo de solo e clima da região durante o cultivo da uva para produzir vinho de boa qualidade, bem como a avaliação da qualidade deste vinho no que diz respeito aos seus compostos voláteis, aroma, sabor, compostos fenólicos e benefícios à saúde são fatores que auxiliam neste processo³⁷. Além disso, o conjunto de dados desta caracterização se configura como importante ferramenta para a divulgação e aceitação do vinho por parte do consumidor.

2.2. MANEJO DOS VINHEDOS E CARACTERÍSTICAS DE SOLO

Na produção vitivinícola, a qualidade enológica de uma cultivar está primeiramente relacionada com as condições edafoclimáticas da região de cultivo, que inclui fatores do meio, tais como o clima, o relevo, a temperatura, a umidade do ar, a radiação solar, o tipo de solo, o vento, a composição atmosférica e a precipitação pluvial. Entretanto, entre vinhedos de uma mesma região, as diferenças de qualidade enológica estão mais relacionadas com as particularidades de manejo da copa da videira (carga de gema, poda, etc), manejo do solo (drenagem, fertilização, etc) e do microclima (clima registrado no nível da planta, principalmente na posição do cacho). Neste sentido, mesmo quando se cultiva a videira em uma região de características promissoras, só é possível obter uma qualidade enológica diferenciada quando se promove ações adequadas de manejo⁸.

O manejo fitotécnico é definido como o conjunto de práticas de poda e organização do dossel vegetativo (conjunto de ramos e folhas que se desenvolvem na videira) usadas para aprimorar a superfície de fotossíntese e as condições microclimáticas do vinhedo para favorecer a qualidade enológica da uva. Na região da Campanha Gaúcha, as práticas de manejo fitotécnico estão baseadas na experiência adquirida em outras regiões vitivinícolas do país e do mundo, que apresentam condições edafoclimáticas muito distintas, de forma que se faz necessário desenvolver procedimentos que sejam adequados à região da Campanha Gaúcha de modo a favorecer a qualidade dos vinhos provenientes dessa região⁹.

A capacidade produtiva de uma videira está diretamente relacionada com a área foliar total, e principalmente, com a proporção de superfície foliar exposta à radiação solar incidente³⁸. Portanto, não é conveniente manter uma grande superfície foliar se as

folhas estão promovendo auto-sombreamentos. Quando o manejo favorece a maior entrada de radiação solar no vinhedo, aumenta a proporção de frutos e diminui o crescimento vegetativo (folhas e ramos)⁹.

O equilíbrio entre o crescimento vegetativo e produção de cachos de uvas favorece a organização do dossel do vinhedo e pode ser ajustado por duas estratégias: 1) aumento da carga de gemas (estrutura que origina os ramos da videira), diminuindo o crescimento vegetativo e aumentando o crescimento dos frutos (uvas); e 2) redução da superfície foliar através de podas, evitando o auto-sombreamento e favorecendo a exposição de folhas e frutos ao sol (**Figura 1**). O espaçamento entre as plantas na fileira do plantio também pode influenciar na qualidade da uva, pois quanto maior for o vigor vegetal, maior deve ser o espaçamento adotado para aumentar a capacidade de carga de gemas por planta^{8,9}.

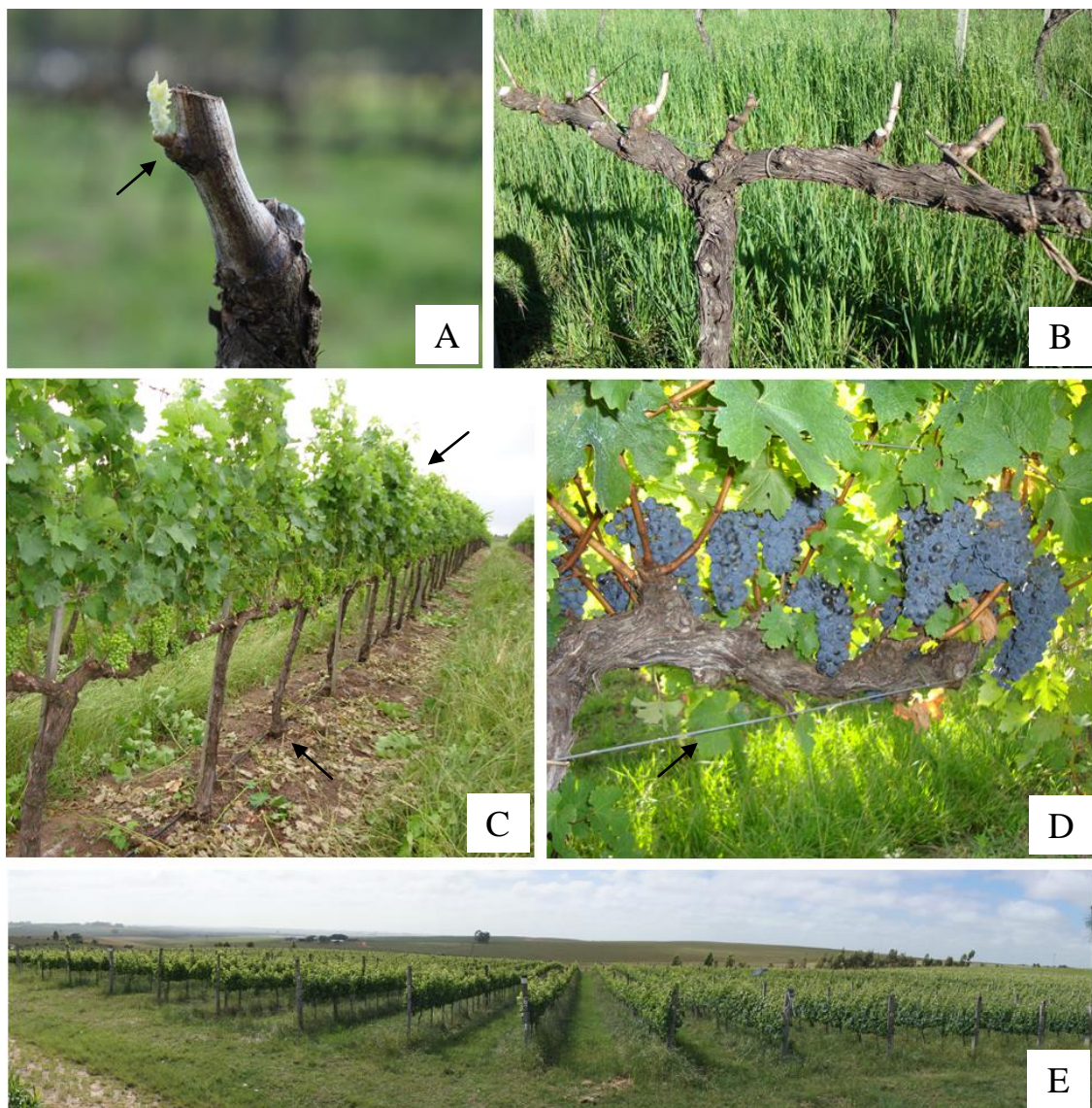


Figura 1. Sistema de condução da videira, onde observa-se: A) gema que deu origem às brotações de ramos, B) videira no início da brotação, C) parte aérea da planta chamado de dossel (conjunto de ramos e folhas que se desenvolvem na videira) e porta enxerto recebido pela planta no início do cultivo para seu desenvolvimento vigoroso e boa produtividade do dossel, D) fio onde é feita a amarração dos ramos para sustentação do vinhedo, E) vinhedo da Campanha Gaúcha – mais informações estão disponíveis no Glossário (**Anexo I**).

Solos com menos de 25% de argila (chamados de solo de textura franca) são adequados para o desenvolvimento da videira, pois propiciam uma melhor drenagem das águas da chuva. O acúmulo de água diminui a concentração de oxigênio no solo e prejudica o crescimento e a sobrevivência das raízes. Além disso, é importante que sejam selecionadas áreas com boa profundidade de solo, para propiciar um reservatório adequado de água em momentos de estiagem.^{8,39} Quando o local tem solo profundo, sem restrição hídrica e a videira apresenta combinação genética de porta-enxerto/copa vigorosa, deve-se aumentar a carga de gemas por planta⁹.

O teor de matéria orgânica (MO) é o indicador de disponibilidade de nitrogênio no solo. O MO pode ser classificado em três níveis: baixo, quando o nível no solo for menor ou igual a 2,5% ($\leq 25 \text{ g kg}^{-1}$); médio, quando for entre 2,6 e 5,0% (26 a 50 g kg^{-1}); alto, quando for maior que 5,0% ($> 50 \text{ g kg}^{-1}$). Quando o crescimento vegetativo estiver abaixo do esperado é recomendada a adubação de manutenção com nitrogênio (orgânica ou mineral). Em uvas viníferas, o nível de nitrogênio deve ser baixo para não afetar a qualidade do vinho.⁴⁰ O nitrogênio está entre os principais nutrientes do solo, o qual afeta o desenvolvimento do vinhedo e o cultivo de uvas. O nitrogênio é absorvido, principalmente, durante a brotação, crescimento dos ramos e o início da maturação. O controle de nitrogênio é importante, pois tanto o excesso, quanto a deficiência de nitrogênio afeta a produtividade e a qualidade dos frutos. No caso de excesso de nitrogênio, a videira se torna muito vigorosa, prolongando o período de crescimento vegetativo e retardando o amadurecimento do fruto, com consequente má formação de bagas; maior sombreamento, o que pode levar à formação de cachos menores e com maior acidez; e aborto de flores.^{41,42} A deficiência de nitrogênio se caracteriza pela redução no vigor das plantas e pelo amarelecimento no limbo (superfície da folha) das folhas maduras e velhas, restringindo a fotossíntese e a qualidade da uva.⁴²

Na definição da orientação das fileiras do vinhedo existem dois critérios: primeiro o da topografia e, em segundo lugar, o da orientação solar. Em terrenos declivosos, o sentido das fileiras deve ficar perpendicular ao caimento do terreno, a fim de restringir a velocidade de escoamento da água da chuva e evitar erosão. Os terrenos planos, não apresentam problemas de erosão, que é o caso do relevo da Campanha Gaúcha, que apresenta característica de plano a suavemente ondulado.⁴³ Uma vez assegurado este primeiro pré-requisito, se observa a posição do sol, levando-se em consideração que o melhor sentido das fileiras é o norte-sul. Neste caso, pela manhã, as plantas estão expostas ao sol pelo lado leste das fileiras e, à tarde, pelo lado oeste, considerando-se o sistema de espaldeira (**Figura 2**). Se o relevo permitir, pode-se ainda efetuar ajustes mais precisos deste alinhamento, os quais tendem mais para orientações noroeste-sudeste, para que se possa proporcionar sombreamento da uva nos horários mais quentes do dia, principalmente durante o período de maturação.⁹ Estudo recente avaliou o efeito de quatro orientações (norte-sul, N-S; leste-oeste, L-O; noroeste-sudeste, NO-SE; nordeste-sudoeste, NE-SO) sobre o perfil do microclima e o comportamento fisiológico de videiras na África do Sul. Microclimaticamente, as fileiras orientadas para o L-O tiveram menor intensidade de luz no interior do dossel. A orientação N-S apresentou os valores mais altos de incidência luminosa, ocorrendo no período da manhã e da tarde, enquanto as orientações NO-SE tem incidência solar no período da tarde e NE-SO no período da manhã. Uma vez que a atividade fotossintética é alta no final da manhã, a captação de luz solar matinal é, portanto, preferida durante esse período. Sendo assim, a atividade fotossintética e metabólica do dossel podem ser aprimoradas pelo gerenciamento adequado da orientação das fileiras⁴⁴.

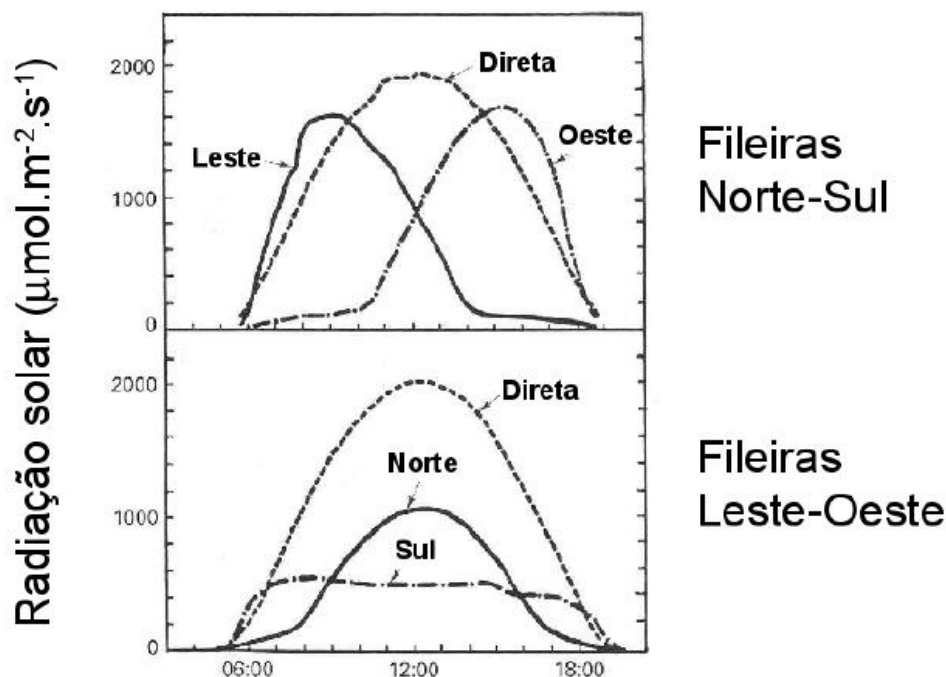


Figura 2. Níveis de radiação incidente na região dos cachos, em relação à orientação das fileiras em sistema vertical (espaldeira). Modificado a partir de Mullis et al.⁴⁵

2.3. COMPOSTOS VOLÁTEIS

A qualidade dos vinhos, em geral, é grandemente influenciada por componentes que lhe conferem o *flavour*. O *flavour* se caracteriza como uma sensação complexa, que envolve sabor e aroma⁴⁶. O aroma é determinado por compostos voláteis percebidos pelo olfato, enquanto o gosto está relacionado às sensações do paladar. A intensidade de uma sensação olfativa não depende apenas da concentração destas substâncias na fase líquida, mas também da sua volatilidade (pressão de vapor) e do seu limiar de percepção olfativo. Define-se limiar de percepção olfativo como a concentração mínima na qual uma substância odorífera é detectada por 50% dos avaliadores sensoriais⁴⁷.

Centenas de compostos de diferentes classes químicas, presentes em distintas concentrações são os responsáveis pelo *flavour*⁴⁸. Alguns compostos são provenientes da uva e podem ser influenciados por fatores da região de cultivo, como solo⁴⁹, clima^{23,49} e manejo do dossel^{50,51}. Outros compostos voláteis são formados nos processos fermentativos e durante o envelhecimento do vinho. O conhecimento dos compostos responsáveis pelo *flavour* do vinho auxilia no controle de qualidade destes produtos, bem como na otimização das condições de produção do mesmo⁵². O aroma,

dependendo da sua origem, pode ser classificado em quatro categorias distintas: varietal, pré-fermentativo, fermentativo e pós-fermentativo. Desta maneira, a produção de aroma é influenciada por fatores que incluem solo, clima, cultivar de uva, grau de maturação, condições utilizadas na fermentação, cepa da levedura e condições utilizadas na produção do vinho, práticas de envelhecimento, entre outras^{52,53}.

O aroma varietal pode ser composto por substâncias que passam da uva para o vinho sem transformações e que lhe transmitem tipicidade e por substâncias precursoras de aroma, isto é, aquelas que são sujeitas à transformação durante a fermentação e conservação, com consequente formação de compostos voláteis^{52,54}. Os precursores são substâncias não voláteis como glicosídeos, ácidos fenólicos, ácidos graxos e conjugados de cisteína, capazes de originar compostos voláteis pela ação de enzimas. Podem ser ainda substâncias odoríferas ou não e que pela sua instabilidade se transformam em outras substâncias odoríferas, caso de alguns terpenóis, C13-norisoprenoides e dióis terpênicos. A maioria das variedades tintas ou brancas, aromáticas ou não, contém terpenos e C13-norisoprenoides. As variedades moscatéis são as mais ricas, já as variedades Merlot e Cabernet Sauvignon apresentam menor teor destes compostos⁵⁵. Em vinhos Merlot da Califórnia e Austrália, α -terpineol (terpeno com aroma floral) e β -damascenona (norisoprenoide com aroma doce), respectivamente, foram identificados como importantes para o aroma¹⁵. O vinho Cabernet Sauvignon de Santa Catarina apresentou a β -damascenona e β -ionona no perfil do aroma com notas positivas de fruta e flores, respectivamente¹⁸.

Os aromas de origem pré-fermentativa formam-se desde a colheita das uvas até ao início da fermentação alcoólica, o que inclui as operações de transporte, desengace e prensagem. Os efeitos mecânicos destes tratamentos vão permitir, ao romper das uvas, que as enzimas entrem em contato com os substratos existentes no mosto que está sendo produzido. Inicialmente, uma acil-hidrolase libera os ácidos graxos da membrana lipídica (ácidos linoleico e linolênico) e em seguida, a lipoxigenase catalisa a fixação de oxigênio nos ácidos graxos insaturados, formando hidroperóxidos. A enzima de clivagem dos peróxidos forma os aldeídos com seis (6) átomos de carbono [hexanal, (Z)-3-hexenal, (E)-2-hexenal]. Alguns desses aldeídos são reduzidos aos seus álcoois correspondentes pela álcool-desidrogenase da uva^{54,55}.

A etapa fermentativa é o processo essencial da conversão do mosto de uva em vinho, englobando duas importantes transformações biológicas, a fermentação alcoólica e a fermentação malolática. Na primeira, comum a todos os vinhos, há produção, pelas

leveduras, de etanol e de numerosos produtos secundários a partir dos açúcares do mosto. A fermentação malolática consiste na transformação do ácido málico em ácido láctico, pela ação das bactérias lácticas. Este tipo de fermentação pode ocorrer de forma espontânea ou através da inoculação de bactérias lácticas no vinho, e inicia no final da fermentação alcoólica, quando a autólise das leveduras se intensifica. De maneira geral, os vinhos tintos são beneficiados com a fermentação malolática ao adquirirem maior complexidade aromática e suavidade gustativa. Entretanto, é indesejável na maioria dos vinhos brancos, para os quais uma acidez mais pronunciada realça o aroma e equilibra o sabor⁵². Além do etanol, outros compostos que são produzidos em quantidades menores durante a fermentação alcóolica podem contribuir de forma significativa para o aroma global do vinho. Entre estes compostos estão os álcoois superiores, ácidos voláteis e ésteres e, em menor extensão, aldeídos e cetonas. No caso dos vinhos é habitual designar-se por álcoois superiores os compostos que apresentam apenas uma função álcool e mais de dois átomos de carbono. Os álcoois superiores, como por exemplo, 2-metil-1-propanol, o 3-metil-1-butanol, o 2-metil-1-butanol e o 2-feniletanol podem ser formados a partir de determinados aminoácidos por intermédio do mecanismo de Erhlich (o aminoácido é transformado pela ação das leveduras em ácido cetônico que posteriormente pode sofrer descarboxilação e redução para formar o álcool superior) e a partir do metabolismo dos açúcares, que envolve reação de descarboxilação do piruvato e redução do acetaldeído. A função fisiológica de produção de álcool superior por leveduras não é clara. Pode ser, simplesmente, oriunda da transformação de resíduos de açúcares em álcoois, de um processo de desintoxicação do meio intracelular, ou um meio de regular o metabolismo de aminoácidos⁵⁶. A acetil coenzima A, presente no mosto em fermentação, sintetiza ésteres de ácidos graxos e ésteres de álcoois superiores. Os ésteres apresentam odores agradáveis, principalmente frutados, já os ácidos, em geral, possuem odores considerados negativos. Também são produzidos pelas leveduras, durante a fermentação, compostos indesejáveis como ácido sulfídrico, sulfetos orgânicos (ou tioésteres) e alguns tióis. Outros compostos sulfurados são derivados da uva e podem ser liberados durante a fermentação pelas leveduras, como por exemplo, o 4-mercapto-4-metil-2-pentanona⁵².

O aroma pós-fermentativo é formado durante o processo de envelhecimento do vinho, no qual ocorrem transformações caracterizadas por um conjunto de reações físico-químicas de oxidação e de redução dos compostos existentes no vinho jovem^{52,55}. As concentrações de ésteres etílicos de cadeia ramificada mudam durante o

envelhecimento e a borra do vinho pode diminuir as concentrações de alguns compostos voláteis, que conferem um aroma frutado e aumentar a concentração de álcoois de cadeia longa e ácidos^{57,58}.

2.4. COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos estão envolvidos com parâmetros importantes da qualidade dos vinhos, visto que estes, têm impacto sobre as características sensoriais, especialmente cor e sabor dessas bebidas^{26,29}. Além disso, esses compostos têm propriedades bactericidas, antioxidantes e vitamínicas que podem proteger os consumidores de doenças cardiovasculares⁵⁵. Assim como ocorre com os compostos voláteis, a composição fenólica da uva também pode ser influenciada por diversos fatores, tais como o solo²⁸, clima⁵⁹, bem como práticas de manejo do dossel^{25,60}.

Esses compostos são metabólitos secundários naturalmente presentes em uvas e/ou produzidos durante o processo de vinificação, podendo ser classificados em dois grupos: os não-flavonoides e os flavonoides. Os principais não flavonoides incluem os ácidos derivados do ácido cinâmico (ácido cafeico, *p*-cumárico e ferrúlico), do ácido benzoico (ácido gálico, vanílico e sirínico) e os estilbenos (resveratrol). Mesmo que esses compostos sejam incolores ou ligeiramente amarelos, eles têm um papel importante na cor do vinho tinto, uma vez que são conhecidos por melhorar e estabilizar a cor dos vinhos tintos através de reações intra e intermoleculares com antocianinas (efeito de copigmentação). A copigmentação intramolecular ocorre quando o pigmento e o copigmento fazem parte da mesma molécula, ou seja, quando o cromóforo da antocianina e o copigmento (resíduo de ácido cinâmico) estão covalentemente ligados ao mesmo resíduo de açúcar. A complexação intermolecular é resultado de interações entre a molécula de antocianina e o copigmento, principalmente interações por forças de Van der Waals.⁶¹ Além disso, esses ácidos podem contribuir para as características sensoriais do vinho, como amargor e acidez.⁶² O resveratrol, encontrado na casca da uva, é extraído principalmente durante a fermentação de vinhos tintos e pode ter propriedades benéficas a saúde, como reduzir o risco da ocorrência de doenças cardiovasculares.⁵⁵

Os flavonoides são representados por várias subclasses, incluindo as antocianinas (malvidina-3-O-glucosídeo, delphinidina-3-O-glucosídeo e cianidina-3-O-glucosídeo), os flavonóis (quercetina, rutina, miricetina e caempferol-3-O-glucosídeo), e

os flavanóis ((+)-catequina, (-)-epicatequina, (-)-galato epicatequina e (-)-galato catequina e (-)-galato epigallocatequina).⁶³ A qualidade organoléptica dos vinhos depende da concentração de antocianinas, compostos responsáveis pela cor e que estão presentes nas películas das uvas tintas.⁵⁵ As antocianinas são constituídas basicamente por estruturas de antocianidinas, que são formadas por um anel benzênico, ligado a um anel heterocíclico que contém oxigênio, que por sua vez, está ligado a um terceiro anel aromático. Quando as antocianidinas são encontradas na forma glicosilada (ligadas a moléculas de açúcares, mais comumente de glicose, na posição 3 do anel aromático) elas são chamadas de antocianinas.^{64,65}

Os flavonóis estão presentes na películas das uvas e influenciam na cor do vinho através da estabilização das antocianinas (efeito de copigmentação) e no sabor do vinho devido às características sensoriais como, adstringência, corpo e amargor.⁵⁵ Os 3-glucosídeos da quercitina são os principais flavonóis presentes na uva⁶⁶, sendo comum a presença de caempferol, quercitina e miricetina em vinhos tintos.⁵⁵

Os flavanóis existem tanto na forma de monômeros (catequinas), quanto na de polímeros (proantocianidinas) e também influenciam na cor do vinho. A (+)-catequina e (-)-epicatequina são os principais flavanóis presentes na uva.⁶⁶ As proantocianidinas, também conhecidas como taninos condensados, são dímeros, oligômeros e até mesmo polímeros de catequinas, e estão entre os principais polifenóis em uvas, localizando-se principalmente nas películas e nas sementes. Os taninos condensados são os responsáveis pelo caráter adstringente de algumas frutas (pêssego, caqui, maçã, entre outros) e bebidas (vinho, cidra, chá, cerveja), uma vez que formam complexos com as proteínas salivares. Essa adstringência muda ao longo da maturação e muitas vezes desaparece quando o fruto se torna maduro.^{42,52}

2.5. ANÁLISE SENSORIAL

A análise sensorial é considerada uma análise subjetiva, uma vez que depende do julgamento de humanos por meio dos órgãos do sentido, sendo influenciada pela experiência e capacidade do julgador. Contudo, a utilização correta da avaliação sensorial leva à obtenção de resultados reprodutíveis, com precisão e exatidão comparáveis às dos métodos objetivos⁶⁷.

Os métodos de análise sensorial podem ser classificados como (i) discriminativo: as diferenças sensoriais entre dois ou mais produtos são avaliadas por uma equipe de julgadores; (ii) afetivo: a aceitação e preferência dos consumidores são

avaliadas em relação a um ou mais produtos; e (iii) descritivo: os atributos sensoriais de produtos são avaliados por equipe de julgadores treinados¹⁰.

Os principais métodos discriminativos utilizados são: comparação pareada, triangular, duo-trio, ordenação e comparação múltipla. A comparação pareada é a avaliação do atributo que é diferente em duas amostras. Na avaliação triangular apresenta-se três amostras, duas iguais e uma diferente e o avaliador terá que identificar aquela que é diferente. No duo-trio é feita a comparação de duas amostras com um padrão, sendo que uma das amostras é igual ao padrão. Pelo método ordenação, as diferenças entre as amostras são avaliadas colocando-as em ordem crescente ou decrescente em relação à intensidade de determinado atributo. Na comparação múltipla utiliza-se uma amostra padrão para verificar as diferenças de várias amostras em relação ao padrão.^{10,68}

No caso de métodos afetivos são utilizados testes de aceitação, nos quais se avalia o quanto um consumidor gosta ou desgosta de um determinado produto e testes de preferência, nos quais se determina a preferência que o consumidor tem sobre um produto em relação a outro.^{10,68}

Os métodos descritivos mais utilizados incluem o perfil de *flavour* (avalia características de sabor e odor de forma qualitativa), perfil de textura (avalia características mecânicas e geométricas como viscosidade, dureza, tamanho e forma das partículas quali e quantitativamente), método Spectrum (desenvolvido a partir dos métodos de *flavour* e textura com extenso tempo de treinamento em função dos padrões de referência que possuem “escalas universais”) e análise descritiva quantitativa (QDA).¹⁰ A QDA proporciona uma caracterização qualitativa e quantitativa das propriedades sensoriais (sabor, odor e aparência) de um produto sendo um dos métodos descritivos mais completos, sofisticados e utilizados para a caracterização sensorial na área de alimentos e bebidas alcoólicas¹⁰. Primeiramente, os atributos são definidos pela equipe sensorial que busca os termos descritores, seus significados, materiais de referência adequados e a melhor sequência de avaliação. Os termos gerados são listados por consenso, permanecendo os citados em maior número de vezes para compor a ficha de avaliação. A QDA pode ser representada por gráfico aranha e por análise de componentes principais (PCA), onde a primeira sugere similaridades e diferenças entre as amostras e a segunda aponta relações existentes entre elas, evidenciando o que mais as caracteriza. Avalia o desempenho de cada julgador por testes, com duas ou mais amostras diferentes, em pelos menos três repetições. O critério de seleção é para os

juizadores que discriminam amostras com probabilidade (p) menor ou igual a 0,50 pela ANOVA.^{69,70}

Este método tem sido utilizado para análise do perfil sensorial de vinhos tintos e brancos^{11,12}, incluindo, por exemplo, a avaliação da influência do uso de *chip* de madeira nas características sensoriais do vinho durante o envelhecimento⁷¹ e diferenciação entre vinhos elaborados com uva da variedade híbrida (resultante do cruzamento de espécies diferentes) e *V. labrusca*⁷².

2.6. TÉCNICA DE EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS

Várias técnicas de extração são empregadas para determinação qualitativa e quantitativa de compostos voláteis em vinho. A LLE pode ser considerada como uma técnica clássica de extração de compostos voláteis de vinho e a SPE, que começou a ser empregada na década de 80, surgiu como uma técnica complementar à LLE⁷³. Outras técnicas, como a extração/destilação simultâneas⁷⁴ e extração via *headspace* estático e *headspace* dinâmico, na forma conhecida como *purge and trap*, também podem ser empregadas⁷⁵. De uma forma geral, pode-se mencionar vários inconvenientes para as técnicas de extração convencionais, como por exemplo, uso de grande quantidade de solventes na LLE, possibilidade de perdas de analitos advindas da etapa de concentração da amostra na SPE, baixa sensibilidade no que se refere às técnicas de *headspace* estático e emprego de equipamento especial para *headspace* dinâmico.

Na LLE, os analitos são extraídos da amostra aquosa através do emprego de um solvente orgânico que não é solúvel, ou pelo menos é moderadamente solúvel, em água. A partição dos analitos ocorre de acordo com os seus coeficientes de distribuição entre as fases orgânica e aquosa. A LLE de compostos voláteis em vinhos é geralmente realizada com diclorometano, que é um solvente orgânico tóxico⁷³.

A SPE que é uma técnica bem mais recente do que a LLE, que utiliza um polímero sorvente para extrair compostos de amostras líquidas. Antes da introdução da amostra no cartucho que contém material sorvente, este é condicionado com um solvente orgânico. A amostra é introduzida no cartucho e os compostos são retidos no polímero. Após o procedimento de lavagem com solvente para retirada dos interferentes, os analitos são eluídos da fase estacionária com outro solvente⁷⁶. A SPE, de forma semelhante à LLE, também requer uma etapa posterior de concentração para eliminar o excesso de solvente. As limitações da SPE e da LLE, que incluem a realização de várias etapas, perdas durante a evaporação e risco de contaminação,

levaram ao desenvolvimento de técnicas miniaturizadas como a SPME e a extração sortiva em barra de agitação (SBSE, do inglês *stir bar sorptive extraction*)¹³.

A SBSE é feita através do uso de uma barra de agitação magnética recoberta por um polímero sorvente, que pode ser mergulhada na amostra líquida ou no caso da extração de compostos voláteis, esta pode ser mantida no *headspace* do frasco que contém a amostra. Os analitos podem ser dessorvidos termicamente no injetor do cromatógrafo ou através do uso de uma pequena quantidade de solvente. Perestrelo et al.⁷⁷ relatam que a SBSE apresenta maior sensibilidade do que a SPME para a extração de compostos voláteis (ésteres etílicos e isoamílicos), porém, atualmente, o revestimento de polidimetilsiloxano (PDMS) é a única fase extratora disponível comercialmente.

Na SPME, uma fibra de sílica protegida no interior de uma agulha é recoberta com uma fase extratora (filme polimérico). Esta técnica se baseia na cinética de transferência de massa e nos princípios termodinâmicos que descrevem o equilíbrio de partição do analito entre as fases. A SPME, da mesma maneira que a SBSE, envolve dois processos: a sorção dos compostos voláteis da amostra no filme que recobre a fibra e a dessorção térmica dos compostos no injetor do cromatógrafo. Para extração apenas dos compostos voláteis, a fibra é exposta ao *headspace* (HS) da amostra, a uma determinada temperatura¹⁴. A natureza química dos analitos determina o tipo de fase sorvente que deve ser utilizada. Atualmente, vários tipos de fases estacionárias estão disponíveis comercialmente com diferentes espessuras e polaridades, incluindo PDMS de 7, 30 e 100µm de espessura e apolar, divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) de 50/30µm de espessura com polaridade mista, e polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS/DVB) de 65 µm de espessura e semi-polar. A disponibilidade de fibras com diferentes polaridades oferece vantagens como seletividade, possibilidade de maior recuperação de analitos específicos e redução da extração de interferentes⁷⁸. A SPME é uma técnica que não emprega solvente, é rápida, facilmente acoplada à cromatografia gasosa e apropriada para análise direta de matrizes complexas⁷³. Mendes et al.⁷⁹ demonstraram que tanto a SPE quanto a SPME podem ser usadas para determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis em vinhos. A revisão de Jeleń et al¹³ sobre a aplicação de técnicas de microextração em alimentos apresenta a SPME como uma técnica promissora para a extração de voláteis de bebidas alcóolicas e como a mais usada para a análise de vinhos entre 2008 e 2012.

2.7. TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS E ODORÍFEROS

A determinação dos compostos voláteis é realizada pela cromatografia gasosa (GC, do inglês *gas chromatography*), técnica físico-química que permite a separação desses compostos, transportados por uma fase móvel, a partir das diferentes interações dos analitos com uma fase estacionária, bem como a sua identificação e quantificação, quando um sistema apropriado de detecção é utilizado⁸⁰. Dentre os diversos voláteis identificados em um vinho, vários não possuem odor, e apenas uma fração apresenta impacto significativo sobre o aroma e sabor do vinho¹⁶. Assim, a área do pico cromatográfico não é indicativa da contribuição efetiva do composto para o aroma e sabor do produto. A identificação dos compostos voláteis importantes para o aroma e sabor dos vinhos, também chamados de compostos odoríferos ou compostos com aroma ativo, requer a utilização de técnica que associam a cromatografia à olfatometria, conhecida como CG olfatométrica.⁸¹

2.7.1. GC-O

A técnica de CG-O consiste na avaliação sensorial dos compostos voláteis presentes no efluente cromatográfico quando estes deixam a coluna. As metodologias de CG-O podem ser classificadas em quatro categorias: métodos de diluição (AEDA, do inglês *aroma extract dilution analysis*; CHARM, do inglês *combined hedonic aroma response measurement*), frequência de detecção (OGA, do inglês *olfactometric global analysis*; NIF, do inglês *nasal impact frequency*) intensidade posterior e tempo-intensidade (OSME, do inglês *odor specific magnitude estimation*)⁸¹.

A AEDA⁸² e a CHARM⁸³ são técnicas baseadas em diluições, nas quais o composto é diluído sucessivamente em séries de 1 para 2 (1:2) ou 1:3 e assim em sequência. Desta forma, várias soluções de amostra são feitas em diferentes diluições, aumentando-se cada vez mais a diluição, até que o julgador não mais percebe o odor da solução mais diluída. Cada solução diluída é analisada e o efluente cromatográfico concernente a cada uma delas é avaliado por julgadores treinados. Segundo AEDA quanto maior o valor de fator de diluição (FD), que corresponde a maior diluição do analito na qual o composto volátil ainda pode ser detectado pelos julgadores, maior a importância odorífera deste volátil para o aroma e sabor do produto em análise.⁸⁴

A OGA e a NIF são técnicas que se fundamentam na frequência com que julgadores detectam a presença dos voláteis do efluente cromatográfico. Quanto maior o número de julgadores que detectam um determinado composto no efluente cromatográfico, maior a importância odorífera do composto para o aroma e sabor da matriz^{85,86}.

Os métodos de intensidade posterior baseiam-se na avaliação da intensidade de um composto volátil após seu aroma ter sido percebido pelos julgadores. Assim, o indivíduo sente todo o composto eluir da coluna e então associa a sua percepção a uma escala numérica de intensidade, previamente memorizada, ao mesmo tempo em que descreve a qualidade do aroma percebido⁸⁷.

A OSME utiliza avaliação sensorial do tipo tempo-intensidade^{88,89}. Cada julgador avalia o efluente cromatográfico e registra a intensidade e o tempo de duração de cada estímulo olfativo percebido em uma escala associada a um computador. Os dados são analisados por um software que gera um gráfico conhecido como “aromagrama”, na qual cada estímulo odorífero encontra-se representado por um pico. Picos altos e com áreas maiores representam compostos de maior importância para o aroma e sabor do produto analisado⁹⁰.

2.7.2. GC/MS, GC×GC/MS e ferramentas estatísticas

A literatura científica mostra que a GC com detector quadrupolar de espectrometria de massas (qMS, do inglês *quadrupole mass spectrometry detector*) tem sido extensamente empregada para a análise de compostos voláteis em vários tipos de vinhos^{15,16,73,91,92} devido a sua resolução, sensibilidade e pela estruturação do cromatograma que pode facilitar na identificação de compostos pertencente a mesma classe química. Contudo, várias coeluições são observadas na determinação de compostos voláteis em vinhos, o que pode resultar em identificações falsos positivos e quantificações errôneas, tanto para compostos quanto para aromas detectados. Além disso, nem sempre a sensibilidade da técnica é suficiente para detectar os componentes traços que podem ser de interesse^{6,20}.

A utilização de recursos para melhorar a resolução da GC já atingiu, em alguns casos, o limite máximo de aperfeiçoamento. A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) é uma ferramenta analítica que apresenta um potencial superior para separar os componentes de amostras complexas, os quais são submetidos à análise

em duas dimensões, segundo diferentes mecanismos de separação em cada coluna (uma convencional e outra curta, do tipo que é empregado para cromatografia rápida). A natureza abrangente desta técnica de separação é garantida pela eluição de todas as bandas cromatográficas da primeira dimensão e seu ingresso na segunda coluna. Diferentes mecanismos de interação analito-fase estacionária para cada uma das colunas podem propiciar a eluição estruturada dos componentes da amostra, de acordo com as distintas propriedades físico-químicas dos mesmos, podendo ocorrer o alinhamento de compostos pertencentes a séries homólogas no plano de separação, o que facilita e aumenta a confiabilidade da identificação destes compostos. Em uma coluna apolar, por exemplo, os compostos serão separados de acordo com a sua volatilidade e para uma coluna polar ou mediantemente polar, a seletividade se baseia primordialmente em interações intermoleculares do tipo π - π , ligações de hidrogênio, van der Waals entre outras⁹³. Welke et al.⁶ testaram diferentes conjuntos de colunas para determinação de voláteis de vinhos Merlot e observaram uma melhor separação quando uma coluna polar na primeira dimensão (1D) e uma coluna de polaridade média na segunda dimensão (2D) foram utilizadas. O modulador criogênico, que fica situado no início da segunda coluna, causa uma compressão da banda cromatográfica que elui da primeira coluna, de forma a “fatiar” o pico cromatográfico em intervalos regulares, propiciando um aumento de sensibilidade. Este conjunto de colunas foi utilizado pelos mesmos autores para a investigação detalhada de voláteis de vinho Chardonnay brasileiro. Esta abordagem permitiu a identificação 243 compostos, sendo que 42 compostos coeluíram na ¹D e foram separados na ²D ou identificados através da deconvolução espectral⁹⁴.

As coeluições que ocorrem na ¹D podem envolver regiões de odor levando a uma identificação ambígua ou problemática do composto aroma ativo. Além disso, um pico que corresponde a um odor em nível de traços pode ser mascarado por um intenso composto inodoro, levando a identificação incorreta⁹⁵. Uma estratégia analítica que empregou um sistema multidimensional com simultânea detecção por MS, FID e olfatometria, capaz de complementar a GC×GC foi proposta por Chin et al.⁹⁶ para análise de odores em amostras complexas, como o vinho. No entanto, a combinação de GC×GC e olfatometria é um desafio para os julgadores. O tempo de eluição dos picos em GC×GC, dependendo do tipo de modulador, situa-se entre 30 e 140 ms, enquanto o ciclo respiratório humano é de cerca de 3 a 4 s⁹⁵.

A avaliação de amostras complexas por GC×GC resulta na identificação de um grande número de compostos e o tratamento dos dados é trabalhoso. As ferramentas

estatísticas têm sido utilizadas para verificar os compostos que diferenciam um grupo de amostras das demais e eleger os compostos que mais discriminam as amostras. Entre essas ferramentas pode-se citar a razão de Fisher e PCA. A análise de componentes principais é um dos métodos estatísticos mais empregados para evidenciar similaridades ou diferenças entre amostras em um determinado conjunto de dados⁹⁷ e a razão de Fisher pode ser utilizada para selecionar as variáveis mais discriminantes no que diz respeito a grupos de amostras com matrizes complexas^{98,99}. Ela é definida como a variação de um parâmetro relacionado a um determinado composto entre as diversas amostras analisadas, dividida pela soma da variação deste mesmo parâmetro relacionado a este composto, dentro de uma mesma classe de compostos¹⁰⁰. Essa ferramenta é de grande importância para a GC×GC, pois pode facilitar a investigação dos compostos mais relevantes e mostrar quais são os mais discriminantes em um determinado grupo de amostras para posteriormente ser realizada a PCA.

A PCA vem sendo constantemente explorado em estudos de bebidas juntamente com cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional. Ou et al.²¹ apresentaram as diferenças da composição volátil e dos atributos sensoriais de vinhos Merlot produzidos sob diferentes os níveis de stress de água através da GC/MS e PCA. Welke et al.⁶ caracterizaram o perfil volátil de vinhos Merlot brasileiros através da GC×GC/TOFMS, utilizaram razão de Fisher para apontar os compostos discriminantes do vinho Merlot e PCA para diferenciar os vinhos Merlot dos vinhos Cabernet Sauvignon, Cabernet Blanc e Chardonnay. Nicolli et al.¹⁰¹ empregaram GC×GC/TOFMS, PCA e razão de Fisher para demonstrar as diferenças do perfil volátil entre diversos espumantes Moscatéis nacionais e importados. Reichenbach et al.¹⁰² estudaram a impressão digital através da GC×GC/TOFMS e razão de Fisher para analisar a distribuição dos compostos voláteis em vinhos da Serra e Campanha Gaúcha. Tais dados foram utilizados como base do reconhecimento de padrões para a classificação e identificação desses vinhos.

2.8. TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Diversos métodos para a detecção e quantificação de compostos fenólicos em vinhos e derivados, estão referidos na literatura científica e, dentre estes os métodos clássicos, estão aqueles que empregam a espectrofotometria. O método Folin e Ciocalteu¹⁰³ utiliza uma mistura de sais de molibdato e tungstato de sódio com detecção

por espectrofotômetro e foi adotado pela International Organization of Vine and Wine (OIV)¹⁰⁴ para a determinação do índice de polifenóis totais presentes em amostras de vinho. Porém, sabe-se que este método superestima o teor de fenólicos totais por estarem sujeitos a uma série de interferentes. Além disso, os métodos espectrofotométricos não identificam individualmente cada composto fenólico apenas fornecem estimativa da concentração total de fenólicos.^{105,106} Sendo assim, para a quantificação e identificação mais detalhada dos composto fenólico, a cromatografia líquida é a mais utilizada.^{5,24,26,29} A cromatografia líquida de alta eficiência é uma técnica físico-química de separação que permite a análise de compostos solúveis em uma fase móvel. A separação ocorre a partir das diferentes interações dos analitos com a fase estacionária e a fase móvel, sendo a identificação e quantificação dos analitos realizada por um sistema apropriado de detecção⁸⁰. Frequentemente, é utilizado detectores de UV-vis e fluorescência com colunas C18 sendo a fase móvel aquosa com gradientes de metanol ou acetonitrila.^{5,24-27} Natividade et al.²⁴ validou um método de HPLC com detector de arrajo de diodos (DAD, do inglês *diode array*, detector de UV-Vis) e fluorescência, coluna C18 e injeção de 500 µL de amostra com 500 µL de solução de ácido fosfórico 0,85% para análise simultânea de 25 compostos fenólicos em suco de uva do Vale de São Francisco. A partir da quantificação desses compostos observaram que a composição fenólica dos sucos do Vale do São Francisco variou em função da cultivar da uva e que as antocianinas e os flavanóis (taninos) foram as classes fenólicas mais abundantes nos sucos dessas uvas. A caracterização de vinhos da Turquia por HPLC-DAD demonstrou que a malvidina-3-O-glucosídeo (antocianina), a (+)-catequina (flavanol), o ácido *trans*-caftárico (ácido fenólico) e o miricetina-3-O-glucosídeo (flavonol) são os fenólicos principais desses vinhos.²⁹ Di Profio et al.⁵ estudaram a composição fenólicas em vinhos do Canadá provenientes de uvas que foram submetidas a tratamento de remoção das folhas. Os compostos fenólicos foram determinados por HPLC-DAD com injeção de 5 µL de amostra filtrada com filtro de membrana 0,45 µm. Os vinhos desse tratamento apresentaram em maior concentração de compostos fenólicos do que aqueles vinhos provinientes de uvas que não foram submetidos a tratamento de remoção das folhas.

As técnicas cromatográficas e sensoriais combinadas são importantes na avaliação da qualidade dos vinhos. Diversos estudos relacionaram a composição fenólica com os atributos sensoriais de sabor e aparência.^{5,29,107} Existem também investigações sobre a composição volátil e atributos de aroma.^{108,109} No entanto, a

maior parte destes estudos utilizaram técnicas monodimensionais que podem levar a erro de identificação dos compostos voláteis, devido às coeluições que ocorrem na 1D. Além disso, a avaliação deve envolver a GC-O para identificar os compostos voláteis que possuem aroma ativo. Por isso, existem estudos que envolvem técnicas bidimensionais que relacionam os compostos odoríferos da GC-O com os resultados da GC×GC^{20,95} e também que estudam frações odoríferas por MDGC.^{96,110} No entanto, esses estudos não avaliam compostos odoríferos e não odoríferos, bem como suas coeluições juntamente com os atributos de aroma resultantes de análise sensorial. Também não existem estudos abrangentes sobre a qualidade dos vinhos, ou seja, que avaliem a qualidade do vinho através de parâmetros sensoriais, compostos voláteis e fenólicos. A associação dos dados obtidos de diversas técnicas cromatográficas, juntamente com dados de análise sensorial potencializa o conhecimento adquirido e reveste-se de um viés inovador, permitindo que se alcance uma visão mais detalhada e ao mesmo tempo abrangente da caracterização desses vinhos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. VINHOS MERLOT

Os vinhos Merlot foram elaborados com uvas Merlot (*Vitis vinifera*) cultivadas no vinhedo implantado em 2007, enxertado sobre porta-enxerto SO4 e sustentado no sistema espaldeira pela Vinícola Santa Colina, em Santana do Livramento, RS, Brasil, com coordenadas geográficas 30°44'52,591' S e 55°23'49,637' O. De acordo com a **Tabela 1**, os tratamentos (T) das videiras foram nomeados de T1 a T10 e avaliados em relação ao perfil volátil dos vinhos resultantes das uvas destes tratamentos, durante o ciclo 2013/2014. Os tratamentos foram conduzidos sem irrigação e com amarração dos ramos, exceto para o tratamento T6 (sem amarração dos ramos) e T10 (com irrigação por gotejamento durante todo ciclo vegetativo/produtivo com aplicação de 15 mm de rega por semana). O solo caracterizado como acrisol (argiloso) e altitude de 180 metros acima do nível do mar, continha as plantas do bloco B2; e aquele caracterizado como arenosol (arenoso) e altitude de 170 metros, continha as plantas do bloco B4. O solo arenoso (B4) pode reter menos a água da chuva do que o solo argiloso (B2). A classificação do solo foi realizada de acordo com o Sistema Internacional de Classificação do Solo da Organização do Alimento e da Agricultura dos Estados Unidos

(do inglês, *International Soil Classification System of Food and Agriculture Organization of the United Nations*) ¹¹¹. Detalhes do planejamento experimental do vinhedo pode ser observado no **Anexo II**.

Tabela 1. Tratamentos (T) do vinho Merlot nomeados de T1 a T10, avaliados em relação ao perfil volátil dos vinhos da região da Campanha Gaúcha. Os tratamentos foram conduzidos sem irrigação e com amarração dos ramos, exceto para o tratamento T6 (sem amarração dos ramos) e T10 (com irrigação mecânica).

Tratamentos	Solo ^a	Espaçamento (m) ^b	Carga de gemas/planta	Número de folhas/ramo
T1	B2 B4	1 m	20± 1	15±1
T2	B2 B4	1 m	30± 3	6± 1
T3	B2 B4	1 m	30± 3	10± 1
T4	B2 B4	1 m	30± 3	15± 1
T5	B2 B4	1 m	30± 3	20± 1
T6	B2 B4	1 m	30± 3	20± 1 sem amarração
T7	B2 B4	1 m	40± 3	15± 1
T8	B2 B4	2 m	40±2	15± 1
T9	B2 B4	2 m	60± 5	15± 1
T10	B2 B4	1 m	30± 3	15± 1 com irrigação

^a(B2): solo acrisol (argiloso) a 180 m acima do nível do mar e (B4): solo arenosol (arenoso) a 170 m acima do nível do mar; ^bespaçamento entre as videiras na linha de cultivo;

Cinco tipos de tratamentos foram realizados nos blocos B2 e B4: I) espaçamento entre plantas na linha do cultivo; II) carga de gemas por área e por planta, III) número de folhas por ramo, IV) amarração dos ramos e V) irrigação, conforme detalhado na

Figura 3 e Tabela 1. As podas realizadas nos tratamentos para atender a condição de número de folhas por ramo para cada planta ocorreram entre os estágios 29 (estágio em que o grão da uva está no tamanho de um chumbinho) e 33 (estágio que inicia a compactação do cacho de uva), conforme a escala fenológica de Lorenz et al.¹¹², sendo que o número de folhas por ramo foi mantido até o momento da colheita com repasses de podas quando necessário. Os diferentes manejos fitotécnicos resultaram em dez (10) tratamentos (T1 a T10). Tendo em vista que as uvas de cada tratamento para microvinificação foram coletadas tanto de B2, como de B4, o número total de amostras de vinho Merlot foi 20 (microvinificação no item 3.3). O delineamento experimental utilizado foi o delineamento de blocos casualizados.¹¹³

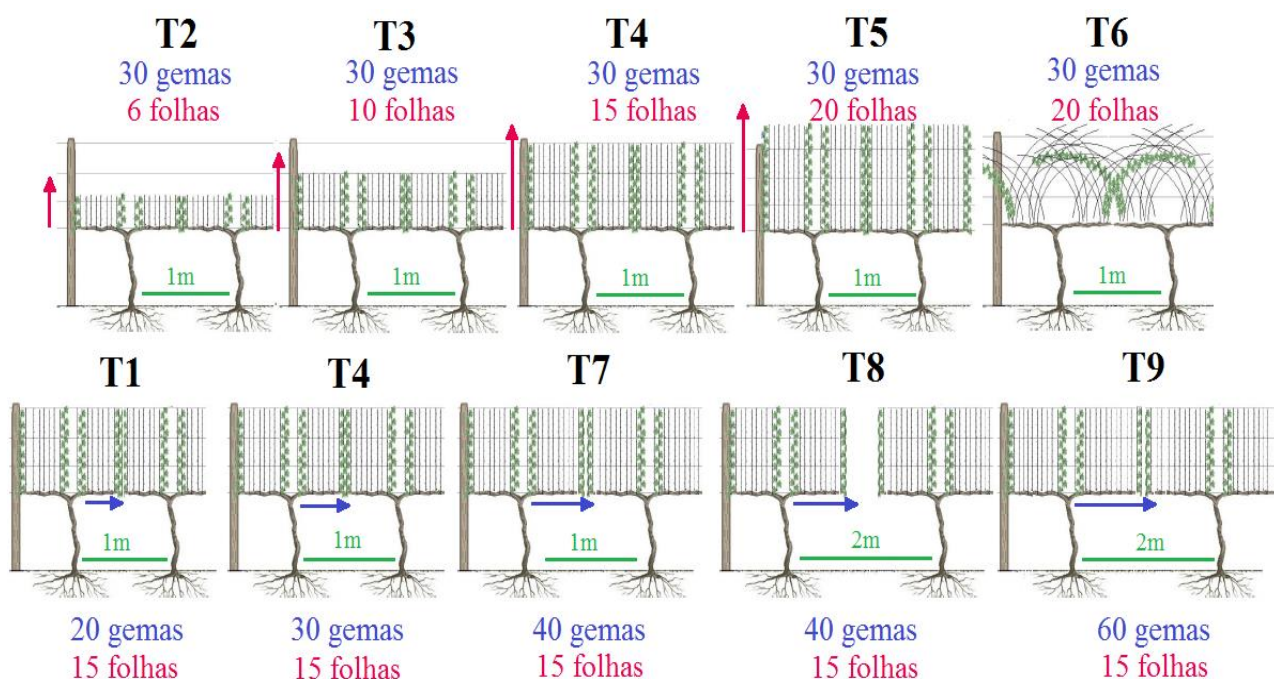


Figura 3. Diferentes manejos fitotécnicos adotados no vinhedo da Vinícola Santa Colina, em Santana do Livramento. Os experimentos de T1 a T9 apresentaram variações no espaçamento entre plantas, nº de gemas por planta e nº de folhas por ramo. O experimento T10 se constitui no mesmo tratamento do experimento T4, acrescido de irrigação por gotejamento. A letra T designa “tratamento”.

3.2. VINHOS CABERNET SAUVIGNON

Os vinhos nomeados de C1 a C5 foram produzidos a partir de uvas provenientes de cinco vinhedos localizados na região da Campanha Gaúcha, Brasil, durante o ciclo de 2013/2014. Na **Figura 4** está o mapa da região da Campanha Gaúcha apontando os vinhedos que foram selecionados para a condução dos experimentos. Em cada vinhedo foram demarcados quatro blocos, contendo em média 10 plantas cada bloco, dos quais as uvas foram colhidas para a microvinificação.

A uvas Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) utilizadas para produção desses vinhos foram cultivadas em sistema de espaldeira com porta-enxerto SO4, durante o ciclo de 2013/14. De acordo com a **Tabela 2**, os experimentos foram realizados com diferentes tipos de solo, manejo do dossel e orientação solar da fileira. A classificação do solo foi realizada de acordo com o Sistema Internacional de Classificação do Solo da Organização do Alimento e da Agricultura dos Estados Unidos ¹¹¹.

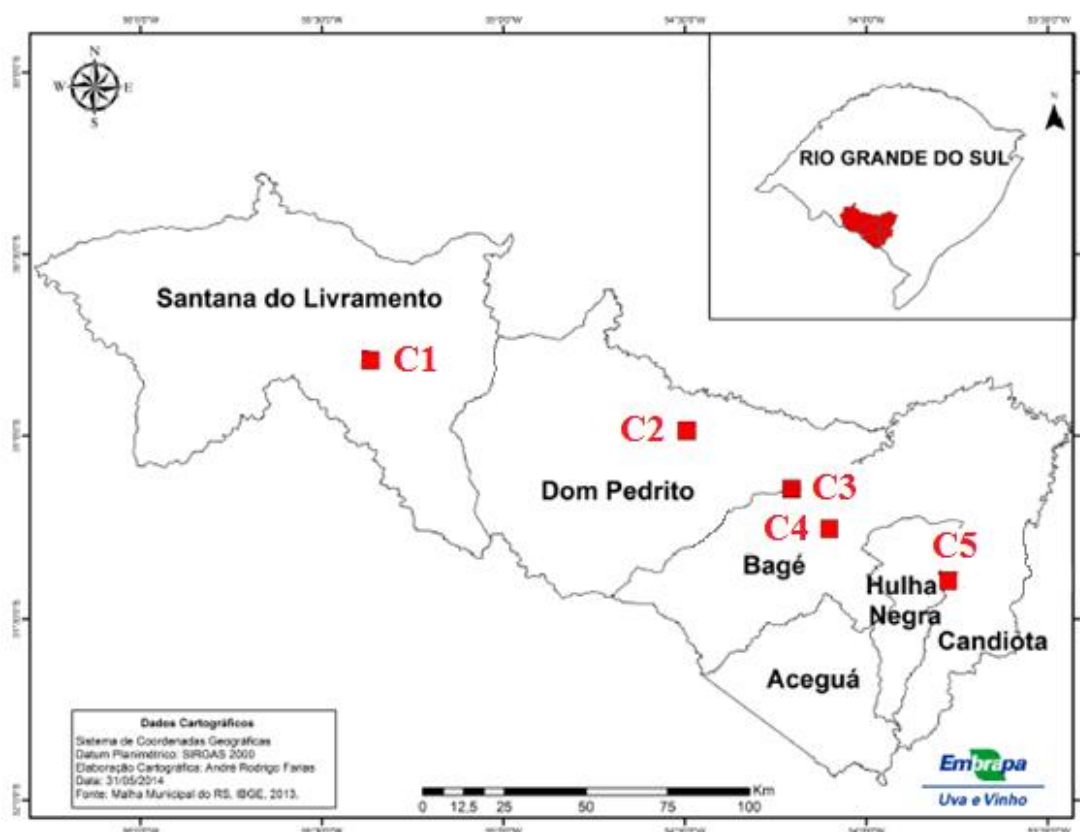


Figura 4 . Mapa da região da Campanha Gaúcha apontando a localização dos vinhedos que foram selecionados para a condução dos experimentos com os vinhos de uvas Cabernet Sauvignon.

Tabela 2. Localização, características do solo, manejo do dossel e orientação das fileiras dos vinhedos na região da Campanha Gaúcha, onde as uvas foram cultivadas para produção dos vinhos Cabernet Sauvignon.

	Localização		Solo			Manejo do Dossel			Orientação (fileiras)
			Tipos de solo*	Argila (%)	MO** (g kg ⁻¹)	nº ramos/planta	nº gemas/planta	razão ramos/gemas	
C1	Santana do Livramento	30°50'0"S 55°30'0"W	Acrisol	14	11	35	30	1,2	NO- SE
C2	Dom Pedrito	31°00'0"S 54°30'0"W	Luvisol	27	24	37	20	1,9	N-S
C3	Dom Pedrito	31°10'0"S 54°15'0"W	Acrisol	20	17	28	20	1,4	L-O
C4	Bagé	31°15'0"S 54°10'0"W	Luvisol	27	27	28	15	1,9	NE-SO
C5	Candiota	31°25'0"S 53°50'0"W	Acrisol	21	20	32	18	1,8	N-S

* Classificação determinada em análise do perfil de cada solo pelo Dr. Carlos Alberto Flores (pesquisador da Embrapa Clima Temperado).

**MO: matéria orgânica

3.3. MICROVINIFICAÇÃO

A microvinificação é a elaboração de vinhos em pequena escala. Os vinhos das uvas Merlot e Cabernet Sauvignon provenientes dos experimentos descritos nos itens 3.1 e 3.2, respectivamente, foram preparados na Embrapa Uva e Vinho, utilizando o método tradicional de vinificação para vinhos tintos ¹¹⁴. Após a colheita, as uvas foram armazenadas por uma noite em uma câmara fria (10 °C), com o objetivo de baixar a temperatura das mesmas, mantendo-se, como consequência, sua integridade. Em seguida, 40 Kg de uvas de cada tratamento foram pesadas (tratamento por tratamento), desengaçadas e esmagadas em máquina desengaçadora de aço inoxidável (Enoveneta[®], Itália). Os mostos provenientes de cada um dos experimentos envolvendo as uvas Merlot e Cabernet Sauvignon foram tratados com 80 mg L⁻¹ de metabissulfito de potássio (Veneto, Veneto Mercantil Importadora, Bento Gonçalves, Brasil). O metabissulfito de potássio tem ação anti-séptica e desinfetante, antioxidante, solubilizante, antioxidásica e coagulante. Após uma hora, foram adicionados 150 mg L⁻¹ de levedura seca ativa *Saccharomyces cerevisiae* (Maurivim PDM[®], Grupo Amazon, Monte Belo do Sul, Brasil) em garrafas de vidro de 20 L equipadas com válvulas Muller. Cada mosto foi fermentado e macerado durante 14 dias a 25,0 ± 2 °C e sua evolução foi monitorada diariamente pela medição de densidade usando uma balança hidrostática eletrônica (Super Alcomat, Gibertini Elettronica SRL, Milano, Itália). A fermentação foi considerada completa quando a densidade se tornou constante e inferior a 0,997, pois segundo Ribéreau-Gayon et al.⁵⁵, este valor corresponde a um teor de açúcar residual inferior à concentração de 5 g L⁻¹, que está de acordo com o máximo estabelecido pela legislação brasileira¹¹⁵ para vinho seco. A partir desse ponto procedeu-se à descuba, que consiste na separação das fases sólida e líquida. A fase sólida foi prensada suavemente e o vinho resultante foi misturado ao que escorrera previamente à prensagem. A segunda fermentação (fermentação maloláctica) foi realizada a 20 ± 2 °C até que todo o ácido málico tivesse se convertido em ácido láctico (cerca de 40 dias), o que foi verificado por cromatografia em papel.¹¹⁶ Os frascos de 20 L foram colocados na câmara fria a 0 °C durante seis meses para permitir a ocorrência natural de estabilização (microbiológica, ácida, proteica e fenólica). O teor livre de dióxido de enxofre foi ajustado para 30 mg L⁻¹ antes da transferência de vinho para garrafas de 750 ml. O **Anexo III** mostra os ° Brix das uvas, data da colheita e os respectivos parâmetros físico-químicos dos vinhos resultantes (densidade, pH, acidez total, teor de álcool), de

acordo com os diferentes experimentos realizados para os vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon (**Tabela 1** e **Tabela 2**).

3.4. ANÁLISE DO PERFIL SENSORIAL DE VINHOS

Os perfis sensoriais dos vinhos elaborados a partir das uvas provenientes dos experimentos especificados nas **Tabelas 1** e **2**, foram caracterizados através da análise quantitativa descritiva (QDA), segundo metodologia desenvolvida por Stone et al⁶⁹. As avaliações sensoriais foram realizadas no Laboratório de Análise Sensorial da Embrapa Uva e Vinho, em Bento Gonçalves, no RS, sendo conduzidas em cabines individuais e sob luz branca. Uma equipe de quinze (15) funcionários da Embrapa Uva e Vinho com experiência em análises sensoriais de bebidas, as quais são comumente realizadas na instituição, foram convidados para participarem nestas análises, sendo 5 mulheres (29 a 50 anos) e 10 homens (30 a 55 anos). A QDA foi realizada em quatro etapas: definição da terminologia descritiva, treinamento da equipe de julgadores, seleção da equipe de julgadores e avaliação das amostras. As amostras de vinho foram servidas à $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, em taças de vidro codificadas com três dígitos. A etapa de pré-seleção dos julgadores que testa a memória sensorial, a habilidade em discriminar através de degustação, diferentes amostras de vinho tinto e a sensibilidade aos gostos básicos não foi realizada devido a experiência da equipe.

3.4.1. Definição da terminologia descritiva

A equipe sensorial definiu a terminologia descritiva que foi usada na QDA através do método de rede de Keily (do inglês, *repertory grid Keily's method*) descrito por Moskowitz¹¹⁷. As amostras de vinho foram agrupadas aos pares, aleatoriamente, e apresentadas aos julgadores, que descreveram as similaridades e diferenças entre cada par, quanto à aparência, aroma, sabor e sensações bucais de textura. Cada sessão (realizadas em um mesmo dia, com intervalo de tempo de meia hora) de avaliação sensorial continha um par de amostras. Após as sessões, os julgadores reuniram-se e, com o auxílio de um líder, discutiram os termos mencionados na descrição das amostras. O líder escolhido foi aquele profissional que apresentava maior experiência em análises sensoriais. Sinônimos, antônimos e termos considerados pouco pertinentes, foram consensualmente agrupados ou eliminados, sendo selecionados os termos que

melhor descreviam as similaridades e diferenças entre as amostras avaliadas, conforme **Anexo IV**.

Uma ficha de avaliação, contendo os termos descritivos definidos pelos julgadores foi elaborada (**Anexo V**). Na ficha consensualmente desenvolvida, ao lado de cada termo descritivo, associou-se uma escala não estruturada de nove (9) cm, ancorada nas suas extremidades com termos que expressam intensidade, como “fraco/nenhum” e “forte”. Adicionalmente, a equipe definiu cada termo descritivo gerado e sugeriu referências de qualidade e intensidade para exemplificar os extremos da escala. As referências de qualidade, de intensidade e a definição dos descritores foram posteriormente utilizadas para o treinamento dos julgadores. A tabela de descritores com suas respectivas definições e referências de intensidade e a ficha de avaliação dos vinhos se encontram no **Anexo IV** e **V**, respectivamente. Os dados registrados na ficha de avaliação são medidos com auxílio de uma régua e tabulados no excel.

3.4.2. Treinamento de equipe de julgadores

O treinamento dos julgadores foi efetuado em quatro sessões de 30 minutos em um mesmo dia, onde todos os julgadores compareceram nas 4 sessões. Em cada sessão, os indivíduos foram orientados a ler a definição dos descritores (por exemplo, aroma de frutas vermelhas: aroma que lembra framboesa, cereja, ameixa, amora silvestre e/ou morango) e a avaliar cada referência de intensidade a ele associada e a descrever a intensidade de cada descritor percebida para três amostras de vinho (3 de Merlot e 3 de Cabernet) codificadas com base na ficha descritiva consensualmente desenvolvida. As amostras foram selecionadas por apresentarem diferenças entre si com relação aos descritores julgados.

O **Anexo VI** mostra uma foto da mesa onde foram colocados os materiais de referência de descritores para treinamento da equipe. Ao término das quatro sessões de avaliação das três amostras, os resultados de cada julgador foram registrados e apresentados em uma planilha para comparação e discussão com os resultados dos demais membros da equipe. Esse procedimento permite que cada julgador desenvolva um melhor poder discriminativo dos atributos das amostras, uma melhor repetibilidade e também que se atinja um consenso adequado entre os julgadores da equipe.

3.4.3. Seleção da equipe de julgadores

Para verificar se os membros da equipe se encontravam adequadamente treinados para avaliar os vinhos, todos os julgadores foram solicitados a avaliar, com a ficha consensualmente desenvolvida, três amostras de vinho de cada varietal, (Merlot e Cabernet) em três repetições. Estas seis amostras foram selecionadas por apresentarem diferenças entre si, com relação aos descritores julgados. Os resultados individuais de cada julgador, para cada atributo gerado, foram avaliados através da análise de variância (ANOVA), tendo como fontes de variação: amostra e repetição. Os níveis de significância (p) dos valores de F (amostras) e F (repetições) foram obtidos para cada julgador em relação aos descritores avaliados. Para compor a equipe julgadora final, seguindo-se recomendações de Damásio e Costell¹¹⁸, foram selecionados aqueles julgadores que apresentaram bom poder discriminativo ($pF_{amostra} \leq 0,30$), boa reprodutibilidade nos julgamentos ($pF_{repetição} \geq 0,05$) e consenso com a equipe em no mínimo 80% dos descritores¹¹⁹. Sendo assim, para o vinho Merlot foram selecionados 10 julgadores e para o vinho Cabernet Sauvignon foram 12 julgadores.

3.4.4. Avaliação das amostras

A avaliação do vinho Merlot foi dividida em duas etapas sendo as amostras do bloco B2 (T1 a T10) avaliadas, primeiramente, em um dia e as amostras do bloco B4 (T1 a T10) em outro dia. Os julgadores avaliaram o perfil sensorial de dez (10) amostras de cada bloco, seguindo um planejamento de blocos incompletos em que foram realizadas 15 sessões e, em cada sessão, quatro amostras foram avaliadas (totalizando seis repetições de cada amostra)¹²⁰. A **Tabela 3** mostra a distribuição destas sessões de avaliação. As amostras foram avaliadas em dois dias e em blocos incompletos para evitar estresse olfativo e fadiga sensorial por parte dos julgadores.

Tabela 3. Planejamento experimental utilizado na avaliação sensorial de dez amostras de vinho Merlot, no qual foram realizadas 15 sessões no mesmo dia, sendo que cada sessão continha quatro amostras.

Sessão	Amostras	Sessão	Amostras	Sessão	Amostras
1	1 2 3 4	6	1 6 8 10	11	3 5 9 10
2	1 2 5 6	7	2 3 6 9	12	3 6 7 10
3	1 3 7 8	8	2 4 7 10	13	3 4 5 8
4	1 4 9 10	9	2 5 8 10	14	4 5 6 7
5	1 5 7 9	10	2 7 8 9	15	4 6 8 9

As cinco (5) amostras de vinho Cabernet Sauvignon foram avaliadas em três (3) sessões de forma aleatória, totalizando três repetições de cada amostra.

Os dados sensoriais foram avaliados através da ANOVA, teste de comparação de médias de Tukey ($p = 5\%$) com XLStat (versão 2015.5) e PCA, utilizando-se o software Statistica (versão 7.1, Statsoft, 2005). Os procedimentos de análise sensorial (QDA e GC-O) foram aprovados pelo Comitê de Ética em Pesquisa (protocolo CEP / UNIVASF nº 1.346.299 / 2015 e CAAE 49561715.1.0000.5196), de acordo com a Resolução 466/12, do Conselho Nacional de Saúde, Brasil¹²¹.

3.5. ANÁLISE DO PERFIL VOLÁTIL DOS VINHOS

3.5.1. Reagentes e materiais

Os solventes utilizados na preparação das soluções e vinho sintético foram hexano e etanol de pureza analítica (PA) da Quimex (São Paulo, SP, Brasil), os quais foram bidestilados e armazenados em frascos âmbar de vidro. Os padrões de alcanos lineares desde o nonano (C9) até o tetracosano (C24), com grau de pureza acima de 98%, foram adquiridos da Sigma Aldrich (Milwaukee, WI, EUA), onde n em Cn indica o número de carbonos na molécula do alcano linear. Os padrões ácido isobutanoico (ácido 2-metil propanoico), ácido isovalérico (ácido 3-metil butanoico), ácido valérico (ácido pentanoico), ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido dodecanoico, 1-hexanol, (Z)-2-hexen-1-ol, 1-nonanol, benzil álcool, 1-dodecanol, isovalerato de etila, acetato de hexila, hexanoato de etila, octanoato de etila, decanoato de etila, succinato de dietila (butanodiato de dietila), acetato de etilfenila, dodecanoato de etila, furfural, 2-furanmetanol, 2-heptanona, 2(5H)-furanona, 4-etil fenol, eucaliptol, α -terpineol, citronelol, β -damascenona, geraniol, guaiacol, acetato de 2-furanmetanol, 3-mercaptophexanol (com pureza acima de 98 %) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). As soluções padrão estoque individuais (0,8-1,5 g L⁻¹) foram preparadas por dissolução da respectiva substância em etanol e mantidas a -20°C (freezer), por, no máximo 30 dias. O cloreto de sódio grau PA (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi previamente seco em estufa a 150°C por duas (2) h e armazenado em dessecador. O filme extrator utilizado para HS-SPME foi o divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) 50/30 com 2 cm, fornecido pela Supelco (Bellefonte, PA, EUA), pois de acordo com Welke et al¹²² este é o revestimento que

proporciona a melhor eficiência (extração de maior número de componentes e de maior área cromatográfica) para a extração de voláteis de vinho, quando comparado à outros revestimentos comercialmente disponíveis (PDMS, CAR/PDMS, DVB/PDMS). A fibra foi previamente condicionada, conforme orientações do fabricante.

3.5.2. Extração dos compostos voláteis por HS-SPME

Alíquotas de 200 mL de amostra foram transferidas das garrafas para frascos de vidro e congeladas para evitar a perda de voláteis até sua análise cromatográfica. Na etapa da HS-SPME dos compostos voláteis do vinho, 1 mL de amostra e 0,3 g de NaCl foram transferidos para frasco de vidro incolor de 20 mL, provido de tampa vazada, com septo revestido com teflon (Supelco, Bellefonte, PA, EUA). Os frascos fechados, contendo as amostras e demais componentes acima descritos, ficaram por 45 min em um bloco termostático, fabricado no Instituto de Física da UFRGS, sob temperatura constante de 55°C ($\pm 0,9$). As melhores condições de extração foram anteriormente estabelecidas através de planejamento experimental por Welke et al¹²², para extração dos compostos voláteis de vinhos. As extrações foram realizadas em triplicata para cada amostra de vinho. Análises em branco da coluna cromatográfica e das fibras de SPME foram feitas para verificar a ausência de compostos interferentes. Após a inserção da fibra no *headspace* da amostra, a mesma foi inserida no pórtilho do injetor do cromatógrafo para efetivar-se a dessorção térmica dos compostos voláteis, tendo-se empregado um insersor de vidro (do inglês, *liner*) apropriado para SPME. A temperatura utilizada para a dessorção térmica da fibra foi 250°C e o tempo de dessorção térmica dos componentes sorvidos na fibra foi de cinco (5) minutos. Essa técnica foi aplicada para as análises por GC-FID, GC/qMS, GC-O e GC×GC/TOFMS.

3.5.3. Determinação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa monodimensional

Os compostos voláteis do *headspace* dos vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon que apresentaram o melhor resultado na análise sensorial por QDA foram analisados empregando-se cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (do inglês, *gas chromatography with flame ionization detector*, GC-FID), equipamento da Agilent 6890 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) com uma coluna capilar de fase estacionária polar (poletileno glicol, DB-WAX; 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m; J&W

Scientific, Folsom, EUA) e com uma coluna de fase estacionária apolar (95 % de polidimetilsiloxano e 5 % de fenilmetilpolisiloxano, DB-5; J&W Scientific, Folsom, EUA). As temperaturas do injetor e detector foram 250°C. A análise iniciou-se com o forno a 40°C durante 5 min, com taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹ até 200°C e posteriormente, com taxa de aquecimento de 20°C/min, até a temperatura final de 250°C, na qual permaneceu 3 min. O fluxo de hélio (pureza 5.0, White Martins, Pinhais, Brasil) foi de 1,0 mL min⁻¹.

Os compostos voláteis desses vinhos que apresentaram o melhor resultado na análise sensorial também foram analisados por GC/qMS (Shimadzu, modelo QP2010, Quioto, Japão), operado nas mesmas condições já descritas para o GC-FID, no modo varredura. A temperatura da interface foi de 250°C e o intervalo de massas avaliado foi de 45 a 450 u.m.a, sendo a análise realizada no modo impacto eletrônico, com 70 eV para a energia do feixe de elétrons e voltagem de 1250 V no detector.

O GC-FID, onde foi adaptado o detector olfatométrico, foi utilizado para correlacionar os índices de retenção (do inglês *retention index*, RI) dos compostos voláteis com os RI de compostos aroma ativos e o GC/MS para realizar a identificação tentativa dos compostos voláteis que não foram identificados positivamente, conforme descrito no item 3.5.6.

3.5.4. Cromatografia gasosa olfatométrica (GC-O)

Dois vinhos Merlot e um vinho Cabernet Sauvignon, que apresentaram as maiores notas de atributos sensoriais que contribuem positivamente para a qualidade do vinho, apontados pela QDA, foram avaliados através da GC-O, utilizando-se a técnica OSME^{88,89}. Para as avaliações olfatométricas, a coluna cromatográfica foi desconectada do detector de ionização em chama do GC e conectada a uma outra base sem detector, a qual foi mantida a 250°C (**Figura 5**). Sobre essa base, foi conectado um tubo de aço inoxidável para o encaixe do tubo de vidro que conduz o efluente da coluna cromatográfica até o nariz do julgador, conforme descrito em Sampaio et al.^{90,123}. O tubo de vidro foi previamente silanizado com trimetilclorosilano 98% (Acros organics, Bélgica) para evitar absorção dos compostos na parede do tubo. Um fluxo de 4 L min⁻¹ de ar sintético (fluxômetro FX010, Unitec, Jabaquara, São Paulo, Brasil), previamente umidificado e purificado, foi empregado como transportador do efluente da coluna cromatográfica até o nariz do julgador. A umidificação do ar sintético foi realizada, para

conforto e bem-estar do julgador, através do borbulhamento do ar na água, à 29°C (\pm 0,5), dentro de um balão de vidro em sistema fechado. O controle de temperatura foi feito através de um termostato imerso na água contida no balão. Após a umidificação, o ar sintético foi direcionado para um filtro de carvão ativo para fins de purificação.

Os julgadores treinados avaliaram os efluentes da coluna cromatográfica. As informações relacionadas ao tempo de duração e intensidade do estímulo olfativo percebido pelo julgador foram registradas no software desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Departamento de Alimentos e Nutrição da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas e intitulado Sistema de Coleta de Dados Tempo-Intensidade – (SCDTI)¹²⁴. Os julgadores também registraram a qualidade do odor percebido com descritores específicos, tais como “floral”, “frutado”, entre outros. A avaliação da intensidade dos odores foi realizada através de uma escala não estruturada de 10 cm, ancorada nos extremos, esquerdo e direito, com os termos de intensidade “nenhum” e “forte”, respectivamente. Após cada análise, o *software* SCDTI integrou os dados coletados, produzindo um aromagrama, onde picos com maior área indicam compostos de maior importância odorífera.

O treinamento dos julgadores foi efetuado com uma amostra de vinho em seis sessões, cada uma com duração de 30 minutos para avaliar a repetibilidade e sensibilidade do julgador. A análise cromatográfica tem duração de 60 minutos e, sendo assim, cada análise olfatométrica foi dividida em duas sessões (de 1 a 29 min: 1ª sessão e de 30 a 60 min: 2ª sessão). Para o vinho Merlot foram utilizados quatro julgadores (3 mulheres de 29 a 33 anos e 1 homem de 30 anos) que foram orientados a avaliar cada amostra de vinho quatro vezes, descrevendo o tempo, intensidade e a qualidade aromática de cada um dos estímulos sentidos. O aromagrama consensual do vinho Merlot foi gerado considerando-se todos os picos detectados por pelo menos dois julgadores, sendo que cada julgador também detectou no mínimo duas vezes o mesmo pico relativo à composto com impacto no aroma. Para o vinho Cabernet Sauvignon foram utilizados cinco julgadores (3 mulheres de 29 a 30 e 2 homens de 30 a 33 anos) e cada julgador avaliou a mesma amostra três (3) vezes. O aromagrama consensual do vinho Cabernet Sauvignon foi gerado considerando-se todos os picos detectados por pelo menos três julgadores, sendo que cada julgador também detectou no mínimo duas vezes o mesmo pico relativo à composto com impacto no aroma. As análises por GC-O e GC-FID foram feitas no modo sem divisão de fluxo (do inglês *splitless*), operando nas condições citadas no item 3.5.3. A variabilidade máxima entre os RI obtidos

experimentalmente em comparação com os RI da literatura foi a mesma adotada para os RI determinados via GC-FID e GC/MS, conforme descrito no item 3.5.6.

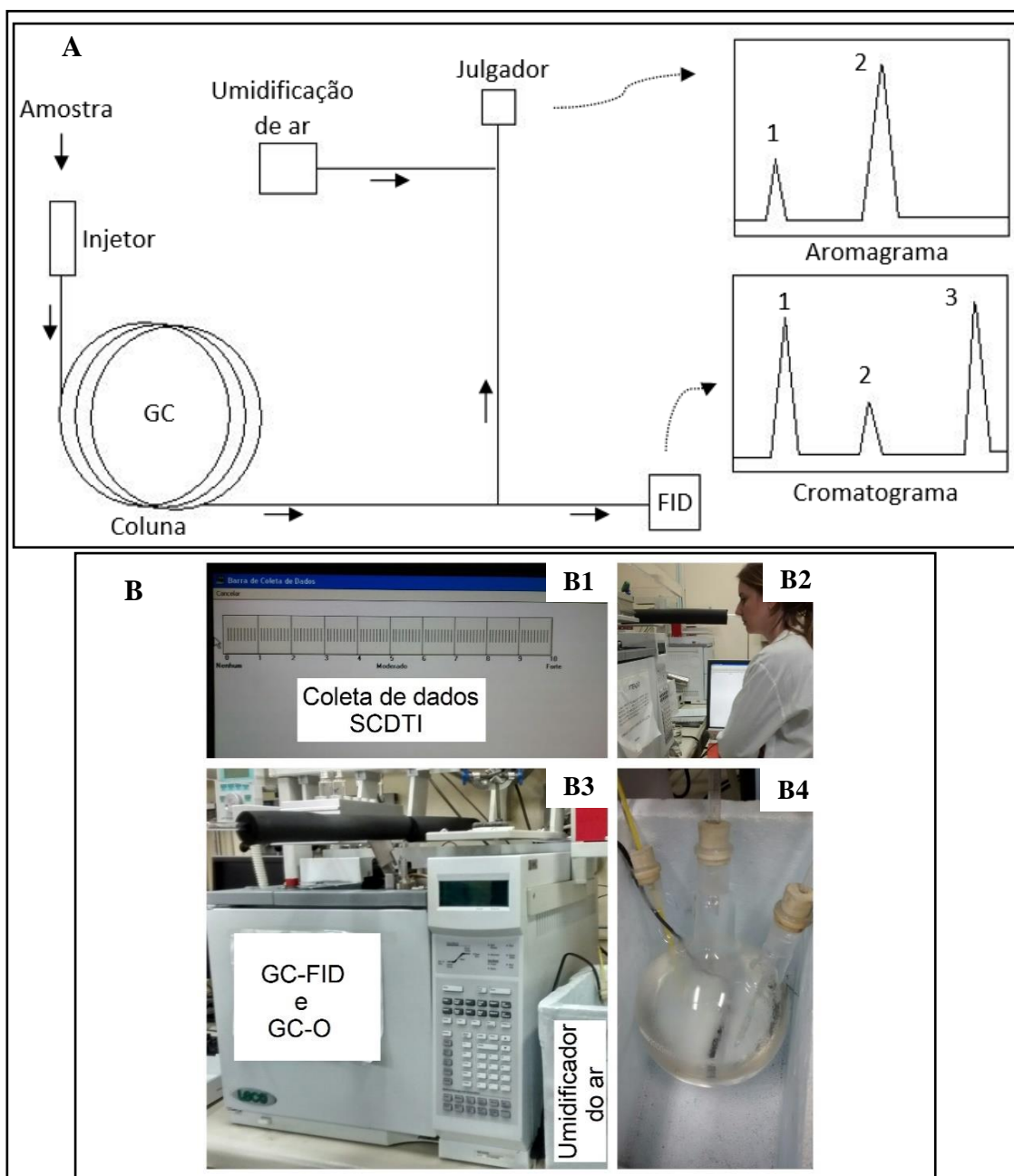


Figura 5. Técnicas utilizadas para determinação dos compostos com aroma ativos nos vinhos da Campanha Gaúcha (A). Esquema do sistema GC-O e GC-FID, no qual se pode observar um aromagrama e um cromatograma hipotéticos, respectivamente, e (B) cromatógrafo gasoso adaptado para o sistema olfatométrico: B1) escala do Sistema de Coleta de Dados Tempo-Intensidade (SCDTI), B2) tubo de vidro recoberto por um material isolante de cor preta, utilizado pelo julgador, B3) cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (FID) e olfatométrico, B4) balão de umidificação do ar.

3.5.5. Cromatografia gasosa bidimensional com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS)

Todas as amostras de vinho foram analisadas pelo GC×GC Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) com um detector de espectrometria de massas Pegasus, do tipo tempo de voo (Leco Corporation, St. Joseph, MI, EUA), equipado com um amostrador automático CTC CombiPAL (CTC Analytics, Zwingen, Suíça). O sistema GC×GC (Agilent 6890 N) contém um forno para a coluna secundária e um modulador térmico com quatro jatos, do tipo quadjet, sendo que os dois jatos quentes empregam nitrogênio gasoso aquecido pelo próprio bloco do modulador e os dois jatos frios usam gás nitrogênio, resfriado por nitrogênio líquido. As condições de análise foram as mesmas descritas para os equipamentos anteriores, no item 3.5.3. A temperatura do forno secundário foi mantida 10°C acima daquela do forno primário. A fase estacionária utilizada na primeira dimensão (¹D) foi uma DB-WAX (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) e na segunda dimensão (²D) uma DB-17ms (1,70 m × 0,18 mm × 0,18 µm). O período de modulação foi de 7 s e os parâmetros relacionados ao detector foram: energia de ionização do feixe de elétrons de 70 eV, temperatura da linha de transferência 300°C, temperatura da fonte de íons de 240°C, voltagem do detector de 1500 V, faixa de varredura de massas de 45 a 450 m/z e taxa de aquisição de dados de 100 Hz. Todas as demais condições para as análises cromatográficas foram as mesmas descritas para análise monodimensional, no item 3.5.3.

3.5.6. Identificação e quantificação dos compostos voláteis

A identificação positiva dos compostos mencionados no item 3.5.1 foi feita através da análise cromatográfica de soluções hexânicas dos mesmos, nas mesmas condições empregadas para análise dos voláteis de vinho e posterior comparação dos tempos de retenção destes padrões, com aqueles dos componentes desconhecidos do *headspace* do vinho. Os espectros de massa obtidos experimentalmente para os padrões também foram comparados com os dos voláteis do vinho, bem como com os espectros de massas das bibliotecas NIST versão 107 e Wiley versão 229. Este procedimento foi realizado em duas colunas (apolar e polar), descritas no item 3.5.3.

A identificação tentativa dos compostos voláteis foi realizada comparando-se os RI obtidos experimentalmente para os componentes voláteis dos vinhos com aqueles reportados na literatura^{125,126}, empregando-se as duas fases estacionárias citadas anteriormente na cromatografia monodimensional e apenas a fase polar para a cromatografia bidimensional. A variação máxima do índice de retenção para cada componente identificado foi 20 unidades. O cálculo dos RI foi feito através da equação 1, empregando-se os dados obtidos por 1D-GC/qMS¹²⁷:

$$RI = 100n + 100 \left(\frac{t_{R(x)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right) \quad (1)$$

Onde: $t_{R(x)}$ é o tempo de retenção do composto desconhecido (x); $t_{R(n)}$ é o tempo de retenção do alcano linear que é menos retido pela fase estacionária do que o composto x ; $t_{R(n+1)}$ é o tempo de retenção do alcano linear que é mais retido do que o composto x .

A comparação entre os espectros de massas dos compostos voláteis dos vinhos e os espectros de massas reportados nas bibliotecas comerciais de espectros de massas NIST versão 107 e Wiley versão 229 também fez parte do processo de identificação tentativa. O valor mínimo de similaridade espectral para que se considerasse um composto como identificado foi de 75%, tanto para as análises realizadas no GC/qMS, como no GC×GC/TOFMS. Os picos cromatográficos foram considerados como detectados, quando a relação sinal/ruído foi maior do que 3 e 30 para as análises em GC/qMS e GC×GC/TOFMS, respectivamente. Para alguns compostos detectados foi identificada apenas a classe química dos mesmos, através da comparação de espectros de massas obtidos com aqueles das bibliotecas citadas.

Os compostos voláteis discriminados pela razão de Fisher (item 3.7), os compostos odoríferos e suas coeluições foram quantificados através da GC×GC/TOFMS de acordo com as orientações da Conferência Internacional de Harmonização (ICH, do inglês *International Conference on Harmonization*)¹²⁸. Os parâmetros analíticos determinados foram: linearidade, limites de detecção (LOD, do inglês *limit of detection*) e quantificação (LOQ, do inglês *limit of quantification*), precisão (repetibilidade e precisão intermediária) e exatidão (recuperação). As equações da reta, com pelo menos cinco níveis de concentração para cada composto padrão, foram construídas por meio de regressão linear dos mínimos quadrados. A área relativa de cada composto (área do composto/área do padrão interno) foi representada

graficamente versus a concentração do respectivo composto, obtendo-se para cada composto uma equação da reta, um coeficiente de determinação (r^2) e uma faixa linear de concentrações. LOD e LOQ foram calculados através de sete injeções de soluções-padrão diluídas para determinar as concentrações correspondentes a uma relação sinal/ruído (S/N) de 3 e 10, respectivamente¹²⁹. A precisão do método foi avaliada em termos de repetibilidade e precisão intermediária, expressas como desvio padrão relativo (RSD, do inglês *relative standard deviation*). O RSD é expresso como percentagem e foi calculado de acordo com a fórmula $RSD = (s/\mu)*100$, onde s é o desvio padrão das triplicatas, μ representa o valor médio dessas triplicatas. A repetibilidade foi avaliada através da realização de seis ensaios independentes com duas soluções de vinho sintético, cujas concentrações de um dado analito consistiram na menor e na maior concentração utilizada na curva, realizados sob as mesmas condições analíticas, em um mesmo dia, ao passo que precisão intermédia foi determinada através da menor e da maior concentração utilizada na curva em dois dias diferentes. Os ensaios de recuperação foram determinados para dois níveis de concentração da curva de quantificação (baixa e alta) com a injeção de padrões em solução de vinho sintético (elaborado com 120 mL L⁻¹ de álcool e 4 g L⁻¹ de ácido tartárico). Os padrões disponíveis foram utilizados para quantificar os compostos odoríferos de acordo com a semelhança entre a sua classe química e a do composto padrão usado na curva analítica quando não havia disponível o composto sejado.

A **Figura 6** apresenta um fluxograma das análises realizadas com os vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon, no qual observa-se que todas as amostras foram analisadas por QDA e GC×GC/TOFMS e que as amostras com melhores características sensoriais foram analisadas por GC-O, GC-FID e GC/qMS.

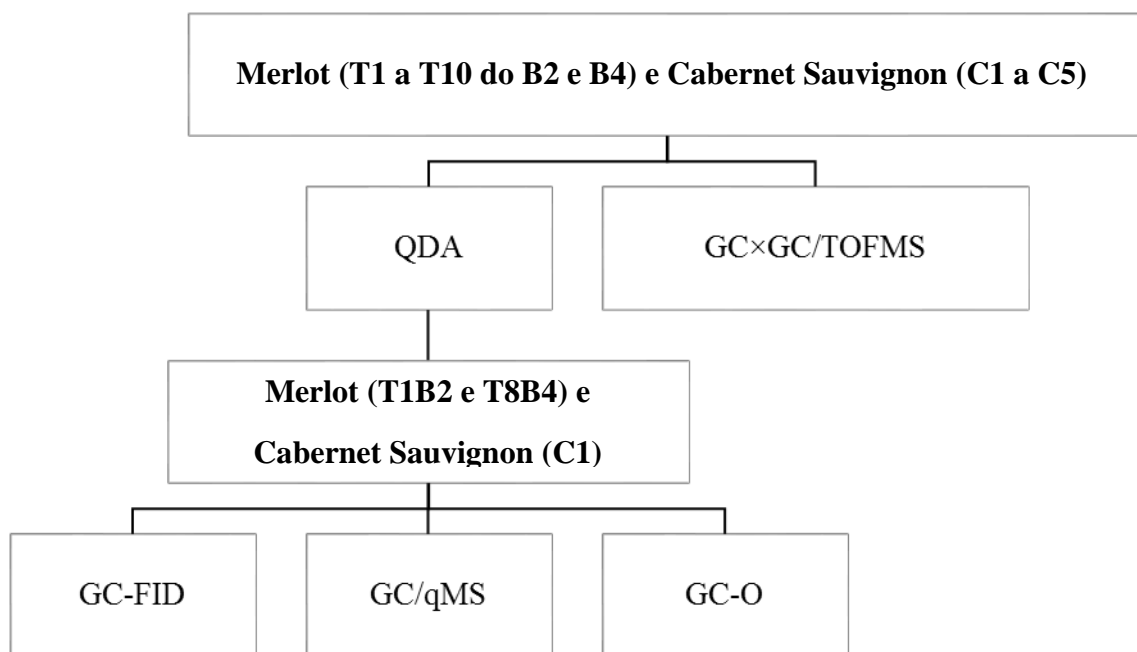


Figura 6. Esquema da sequência de análises realizadas com os vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon. “T” se refere aos tratamentos especificados na **Tabela 1** e B se refere ao bloco em que as uvas foram colhidas. B2 e B4 representam blocos, cujas solos são diferentes: argiloso e arenoso, respectivamente. “C” se refere aos vinhos provenientes de diferentes vinhedos da Campanha Gaúcha especificados na **Tabela 2**.

3.6. ANÁLISE DO PERFIL FENÓLICO DOS VINHOS

3.6.1. Reagentes e material

Os seguintes padrões de compostos fenólicos foram utilizados: ácidos cafeico, ferrúlico e gálico (West Chester, PA, EUA), ácidos clorogênico e *p*-cumárico (Sigma, Reino Unido), malvidina-3-O-glucosídeo, petunidina-3-O-glucosídeo, delphinidina-3-O-glucosídeo, peonidina-3-O-glucosídeo e pelargonidina-3-O-glucosídeo, quercetina, isoquercetina, rutina, miricetina, caempferol-3-O-glucosídeo e isorametina-3-O-glucosídeo, (+) - catequina, (-) - epicatequina, (-) - galato epigalocatequina, (-) - galato epicatequina, procianidinas A2, B1 e B2 e *trans*-resveratrol (Extrasynthese, Genay, França). Uma solução estoque de cada um dos padrões foi preparada em metanol em

concentrações conforme a **Tabela 4**. A solução de trabalho com os 24 compostos fenólicos estudados, foi preparada a partir da diluição da solução estoque, em solução aquosa de ácido fosfórico 0,85%, **Tabela 4**.

Metanol, acetonitrila e ácido fosfórico grau HPLC foram adquirido da Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, RJ, Brasil), J. T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA) e Fluka (Suíça), respectivamente. A água ultrapura foi obtida da Purelab Option Q Elga System (USA).

Tabela 4. Concentração da solução estoque, da solução de trabalho e faixas de concentração para as curvas de calibração de cada composto fenólico.

COMPOSTOS FENÓLICOS	Solução estoque ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Solução de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Curva de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
galato (-)-epicatequina	5000	25	0,63 – 80
galato (-)-epigallocatequina	5000	25	0,63 – 80
(+)-catequina	5000	50	0,31 – 40
(-)-epicatequina	5000	50	0,31 – 40
procianidina A2	2500	25	0,31 – 40
procianidina B1	500	6,25	0,31 – 40
procianidina B2	2500	50	0,31 – 40
Flavanóis			
isoquercetina	1000	12,5	0,31 – 40
caempferol-3-O-glucosídeo	2500	12,5	0,31 – 40
isorametina-3-O-glucosídeo	2500	12,5	0,31 – 40
miricetina	5000	12,5	0,31 – 40
quercetina	1000	12,5	0,20 – 40
rutina	1000	12,5	0,31 – 40
Flavonóis			
pelargonidina-3-O-glucosídeo	2500	25	0,31 – 40
delfinidina-3-glucosídeo	2500	100	0,31 – 40
malvina-3-O-glucosídeo	2500	50	0,63 – 100
peonidina-3-O-glucosídeo	500	6,25	0,31 – 40
petunidina-3-O-glucosídeo	2500	100	0,31 – 40
Antocianidinas			
ácido gálico	2500	25	0,31 – 40
ácido cafeico	2000	50	0,63 – 80
ácido ferrúlico	2000	50	0,63 – 80
ácido clorogênico	1000	50	0,63 – 80
ácido <i>p</i> -coumarico	1000	50	0,63 – 40
Ácidos fenólicos			
<i>trans</i> -resveratrol	1000	25	0,20 – 40

3.6.2. Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjos de diodos e fluorescência (HPLC-DAD-FLD)

Os compostos fenólicos foram quantificados a partir do método otimizado e validado por Natividade et al.²⁴ Para tal, foi empregado um cromatógrafo líquido da marca Waters modelo e 2695, equipado com bomba quaternária e injetor automático, acoplado aos detectores de arranjo de diodos (DAD) e de fluorescência (FLD), sendo utilizada uma coluna Gemini-NX C18 (150mm x 4,60mm x 3µm) e uma pré-coluna Gemini-NX C18 (4,0 mm x 3,0 mm, Phenomenex®, Torrance, CA, EUA). No detector de fluorescência utilizou-se 320 nm (λ de emissão) para identificação da (+)-catequina, (-)-epicatequina, procianidina A2, procianidina B1 e procianidina B2. Para o detector de arranjos de diodos foi empregado quatro comprimentos de onda: 280 nm para identificação do ácido gálico, (-)-galato epigalocatequina, (-)- galato epicatequina; 320 nm para resveratrol e ácidos fenólicos; 360 nm para flavonóis e 520 nm para antocianinas.

As fases móveis empregadas na análise foram uma solução de ácido ortofosfórico 0,85% (fase A) e acetonitrila (fase B), com o seguinte gradiente: 0 min = 100% da fase A; 10 min = 93% A e 7% B; 20 min = 90% A e 10% B; 30 min = 88% A e 12% B; 40 min = 77% A e 33% B; 45 min = 65% A e 35% B; 55 min = 100% B, mantendo-se a temperatura do forno a 40°C e fluxo de fase móvel de 0,5 mL min⁻¹. O volume de amostra de vinho inserido no HPLC foi de 10 µL, sem diluição, sendo as amostras filtradas em membrana de nylon de diâmetro de 13 mm e tamanho do poro de 0,45µm (Allcrom-Phenomenex, Torrance, CA, EUA).

As faixas de concentração das curvas de calibração empregadas estão listadas na **Tabela 4**. A eficiência do método de determinação dos 24 compostos fenólicos foi estabelecida por meio de ensaios de linearidade, recuperação, precisão intermediária, reprodutibilidade, limites de detecção e limites de quantificação.¹³⁰

3.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

A PCA foi feita no software Statistica (versão 7.1, Statsoft, 2005). Os dados da QDA foram submetidos a PCA para identificar as similaridades e diferenças entre as

amostras com relação ao perfil sensorial dos vinhos Merlot elaborados com uvas provenientes dos manejos fitotécnicos descritos na **Tabela 1**.

Os dados obtidos através da GC×GC foram adquiridos e processados pelo programa LECO ChromaTOF versão 4.22. A razão de Fisher foi calculada através deste programa para selecionar os compostos voláteis mais discriminantes entre os diferentes manejos fitotécnicos de uva Merlot. Foram considerados os compostos que apresentaram maior razão de Fisher, até o ponto em que se observou uma queda nos valores da razão de Fisher (15%, considerando-se que o maior valor de razão de Fisher é 100% e os demais correspondem a x%). Posteriormente, as áreas cromatográficas centralizadas dos componentes voláteis de todos os vinhos foram submetidas à PCA. A centralização dos dados pela média (subtração dos valores de cada linha da matriz pela média de sua respectiva coluna) foi utilizada para minimizar a influência da ordem de grandeza dos valores de área cromatográfica em cada um dos componentes.

Para o tratamento estatístico dos dados de compostos fenólicos, voláteis e atributos sensoriais das amostras de Cabernet Sauvignon foram empregados análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ($p \leq 0,05$) a fim de comparar as médias entre os experimentos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da combinação das técnicas cromatográficas e sensorial serão apresentados, primeiramente em função do estudo de caso que envolve os vinhos Merlot: a caracterização dos vinhos com relação aos compostos voláteis e atributos sensoriais, bem como os resultados da influência dos diferentes manejos fitotécnicos em função desses compostos. Em um segundo momento, serão apresentados os resultados da combinação das técnicas em função do estudo de caso que envolve os vinhos Cabernet Sauvignon: influência dos diferentes tipos de solo, manejo do dossel e orientação solar da fileira nesses vinhos, além da caracterização desses vinhos com relação aos atributos sensoriais, compostos voláteis e fenólicos.

4.1. VINHO MERLOT

4.1.1. Perfil sensorial dos vinhos Merlot

Vinte termos descritivos foram gerados pelos julgadores da equipe sensorial para caracterizar as similaridades e diferenças entre as amostras de vinho através da QDA. Três termos se referem à aparência dos vinhos (intensidade de cor, tonalidade vermelho-púrpura, brilho), nove estão relacionados ao aroma (intensidade aromática, aroma de frutas vermelhas, fruta seca, especiarias, aroma indesejável, aroma alcoólico, herbáceo, vegetal e caramelizado) e oito indicam sabor e sensações bucais de textura (persistência, acidez, amargor, adocicado, defeito em boca, adstringência, corpo e harmonia olfato-gustativa). O **Anexo IV** apresenta os 20 descritores, suas respectivas definições e referências representativas dos extremos de intensidade, como “pouco/nenhum” e “muito/intenso”, as quais foram utilizadas para o treinamento dos julgadores da equipe sensorial. A ficha de avaliação descritiva dos vinhos, que foi consensualmente desenvolvida pela equipe de julgadores e utilizada para gerar o perfil sensorial dos vinhos, é apresentada no **Anexo V**.

A **Figura 7** apresenta a PCA dos dados gerados pela QDA e permite a visualização das similaridades e diferenças entre os perfis sensoriais das vinte amostras de vinho. Na PCA, as variações existentes entre as amostras são expressas em eixos ortogonais. Assim, a componente principal I (PC I, do inglês: *principal component*) explica 72,12% da variação sensorial existente entre as amostras de vinho e as duas primeiras componentes (PC I e PC II) juntas explicam 86,76% das variações.

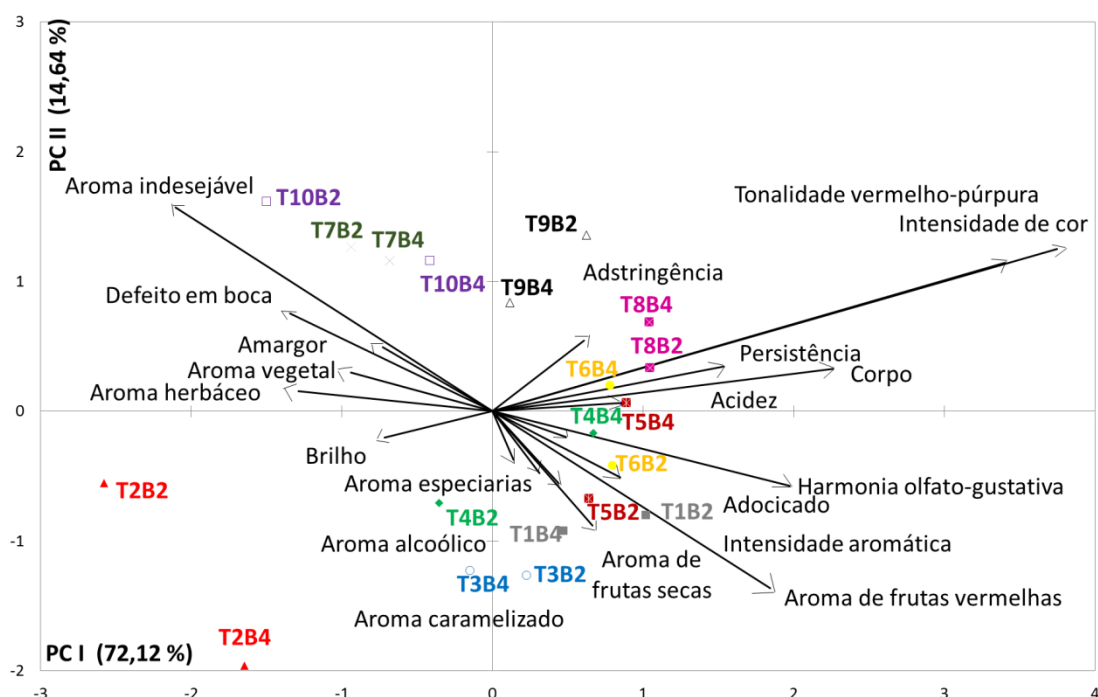


Figura 7. Análise de componentes principais (PCA) dos descritores de aparência, aroma e sabor, gerados a partir da análise descritiva quantitativa (QDA) para os 20 vinhos Merlot elaborados com uvas cultivadas sob diferentes manejos fitotécnicos descritos na **Tabela 1** (condições experimentais no item 3.1). Tn indica o tratamento de acordo com a **Figura 3**, sendo “n” o número do tratamento e Bn indica o bloco, sendo “n” o número do bloco, de acordo com a **Tabela 1**. As cores são as mesmas para os vinhos de uma só replicata. As médias das notas dos atributos de aparência, sabor/sensação bucal e aroma para cada vinho avaliado está em **Anexo VII**.

Os descritores sensoriais estipulados para caracterizar a aparência, o aroma e sabor dos vinhos estão representados por vetores, cujas resultantes em cada PC explicam a diferenciação entre as amostras. Quanto maior a resultante de um dado vetor (descritor) em uma dada PC, maior é a importância desse descritor para discriminar as amostras naquela componente. Na PC I os vetores mais importantes para explicar as variações entre os vinhos foram intensidade de cor, tonalidade vermelho-púrpura, aroma de frutas vermelhas e aroma indesejável. Adicionalmente, ressalta-se que a proximidade entre os vetores indica uma correlação positiva entre eles. Assim, descritores muito

próximos, possivelmente, estão altamente correlacionados entre si, como para amargor, aroma vegetal e aroma herbáceo, defeito em boca e brilho.

Cada vetor aponta na direção das amostras que apresentam maiores notas de intensidade do respectivo descritor. Assim, as amostras situadas no lado esquerdo (parte negativa) da PC I, ou seja, T7, T10 e T2 se diferenciaram dos vinhos situados no lado direito (parte positiva) da PC I, que são os T1, T5, T6, T8 e T9, por apresentarem maior intensidade do descritor “aroma indesejável”, seguido de outros descritores que influenciam negativamente a qualidade do vinho como, defeito em boca, amargor, aroma herbáceo, aroma vegetal e brilho. Quanto mais à esquerda da PC I estiver localizada a amostra, como é o caso do T10 (único tratamento em que a irrigação das uvas foi empregada), maior a intensidade desses descritores negativos na amostra, comparativamente às amostras situadas à direita da PC I, sugerindo assim que a irrigação das uvas resultou em vinhos com maior intensidade de aroma indesejável. A T2 apresenta maior relação do descritor brilho, uma vez que está no mesmo quadrante desse vetor.

No gráfico da PCA, amostras localizadas em regiões próximas entre si, representam vinhos que possuem perfis sensoriais similares, enquanto que amostras que ocupam regiões distantes no gráfico representam vinhos bastante distintos entre si com relação aos seus perfis sensoriais. Assim, por ocuparem regiões mais próximas no gráfico da PCA, os vinhos T8 e T9, elaborados a partir de uvas obtidas de videiras que possuem mesmo espaçamento entre plantas (2 m), apresentaram perfis sensoriais similares.

Destaca-se também na **Figura 7**, a proximidade entre as repetições de cada amostra, observadas através dos vinhos elaborados com uvas provenientes de tratamentos iguais em relação ao número de gemas por plantas, folhas por ramo e espaçamento entre plantas, porém colhidas de solo distintos [B2 (argiloso) e B4 (arenoso)]. Essa proximidade indica boa reprodutibilidade da equipe sensorial em seus julgamentos, o que é desejável e comprova que a equipe estava treinada satisfatoriamente. Além disso, essa proximidade indica que as diferenças entre os tratamentos se sobressaíram em relação à diferença de solo entre o bloco B2 eo bloco B4, o que confirma a consideração feita anteriormente, que o mesmo tratamento com uvas destes dois blocos são considerados replicatas. Mesmo no caso dos vinhos T4B2 e T4B4 que se encontram em quadrantes distintos, as diferentes características de solo (arenoso e argilo) não influenciaram a qualidade das uvas. O teste t com um nível de

confiança de 95% ($p < 0,05$) mostrou que o fator de solo não contribuiu significativamente para as diferenças entre as notas dos atributos sensoriais. Os valores de p obtido entre os blocos (B2, solo argiloso e B4, solo arenoso) para cada manejo são os seguintes: $pT1 = 0,50$; $pT2 = 0,95$; $pT3 = 0,74$; $pT4 = 0,84$; $pT5 = 0,85$; $pT6 = 0,75$; $pT7 = 0,71$; $pT8 = 0,89$; $pT9 = 0,71$ e $pT10 = 0,76$.

A semelhança entre os vinhos produzidos a partir de uvas que crescem nos dois tipos de solo pode ser explicada pela similaridade de algumas características físico-químicas do solo, como argilas de baixa atividade, baixa saturação de base na zona radicular (até 100 cm) e alta capacidade de drenagem. Essas características referem-se principalmente à disponibilidade de nutrientes do solo para o desenvolvimento da videira. A argila de baixa atividade em ambos os solos provavelmente resulta em baixa retenção de água e nutrientes, a baixa saturação de bases provoca baixa capacidade de adsorção de minerais (Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) no solo e alta capacidade de drenagem reduz o suprimento de nutrientes para a videira. Também é importante ressaltar que o solo pode estar relacionado ao vigor vegetativo restritivo das videiras, que é uma característica intrínseca das vinhas de Campanha Gaúcha. Os valores médios para alguns parâmetros do solo são os seguintes: 10% de argila, 87 mg dm^{-3} de K^+ , $30,5 \text{ mmolc dm}^{-3}$ de Ca^{+2} , $10,7 \text{ mmolc dm}^{-3}$ de Mg^{+2} , capacidade de retenção de água na videira nível de raiz de 57mm.¹¹¹ Portanto, as vinificações que usam uvas colhidas nestes dois blocos da vinha podem ser consideradas como repetições de experimentos.

A PCA sugere que os vinhos situados à direita da PC I, como é o caso dos vinhos T1 e T8, possuem maior intensidade dos atributos que podem influenciar positivamente a qualidade do vinho, incluindo aroma de frutas vermelhas, intensidade de cor e tonalidade vermelho-púrpura. Assim, considerou-se que os vinhos T8B4 (2 m de espaçamento entre plantas e 40 gemas por planta) e T1B2 (1 m de espaçamento entre plantas e 20 gemas por planta) apresentaram os melhores resultados na avaliação sensorial e estas amostras foram analisadas qualitativamente por GC-O, GC-FID, GC/qMS, quali e quantitativamente por GC×GC/TOFMS. Embora a T8B2 e a T8B4 estejam muito próximas uma da outra no gráfico da PCA, a escolha foi pela T8B2 porque esta se encontra um pouco mais distante do centro da PCA, estando, portanto, mais relacionada aos vetores de intensidade de cor e tonalidade. A mesma consideração pode ser feita para as amostras provenientes de T1B2 e T1B4, onde T1B2 está mais distante do centro da PCA e mais relacionada com atributos de aroma de frutas vermelhas.

4.1.2. Perfil volátil dos vinhos

4.1.2.1. Determinação dos compostos voláteis por olfatometria e por cromatografia gasosa monodimensional

Os aromagramas dos vinhos T1B2 e T8B4, obtidos através da GC-O e os respectivos cromatogramas gerados através do GC-FID, para as mesmas amostras, estão apresentados nas **Figuras 8 e 9**, respectivamente. A designação dos picos cromatográficos foi feita, utilizando-se letras minúsculas, conforme consta da **Tabela 5**.

No vinho T1B2 (**Figura 8**) e T8B4 (**Figura 9**) foram detectados 26 e 24 voláteis odoríferos, respectivamente. A **Tabela 5** apresenta a identificação dos voláteis odoríferos representados nos aromagramas dos vinhos T1B2 e T8B4, de acordo com a classe química e em ordem crescente de RI. Além disso, a intensidade de odor percebida nos efluentes cromatográficos, a porcentagem de área do pico odorífero em relação a área total do aromagrama e o aroma descrito pela equipe sensorial que avaliou os efluentes cromatográficos está especificado para cada composto volátil na **Tabela 5**.

A intensidade de odor e a porcentagem de área do pico odorífero estão associados com o potencial odorífero do composto na análise OSME. Sendo assim, uma alta I_{\max} (I_{\max} = intensidade odorífera máxima percebida pelo julgador) e/ou um alto % de área é (são) indicativo(s) da importância do composto para o aroma^{123,131}. Sete compostos odoríferos apresentaram maior impacto odoríferos ($I_{\max} > 5,0$ e % A > 4,0) nas amostras T1B2 e T8B4: ácido acético (a, descrito como vinagre, $I_{\max}=7,64$; %A=7,06 [T1B2] e $I_{\max}=7,67$; A%=8,99 [T8B4]), 1-propanol (e, descrito como frutado, $I_{\max}=5,80$; %A=4,23 [T1B2] e $I_{\max}=5,73$; A%=5,43 [T8B4]), 3-metil-1-butanol (g, descrito como pungente $I_{\max}=6,50$; A%=5,52 [T1B2] e $I_{\max}=6,82$; A%=8,74 [T8B4]), fenil etil álcool (l, descrito como rosas, $I_{\max}=7,09$; A%=5,95 e [T1B2] $I_{\max}=6,51$; A%=8,02 [T8B4]), butanodioato de dietila (s, descrito como fedido, queijo, $I_{\max}=8,16$; A%=7,19 [T1B2] e $I_{\max}=7,43$; A%=8,53 [T8B4]), acetato de 2-fenil etila (u, descrito como rosas, jasmin, $I_{\max}=6,50$; A%=4,40 [T1B2] e $I_{\max}=5,50$; A%=4,69 [T8B4]) e 3-metiltio-1-propanol (α , descrito como vagem cozida, $I_{\max}=7,24$; A%=5,71 [T1B2] $I_{\max}=5,50$; A%=4,95 [T8B4]), conforme a **Tabela 5**. O acetato de 2-feniletila, feniletil álcool e 1-propanol contribuíram positivamente para o aroma e os demais têm relação negativa com o aroma.

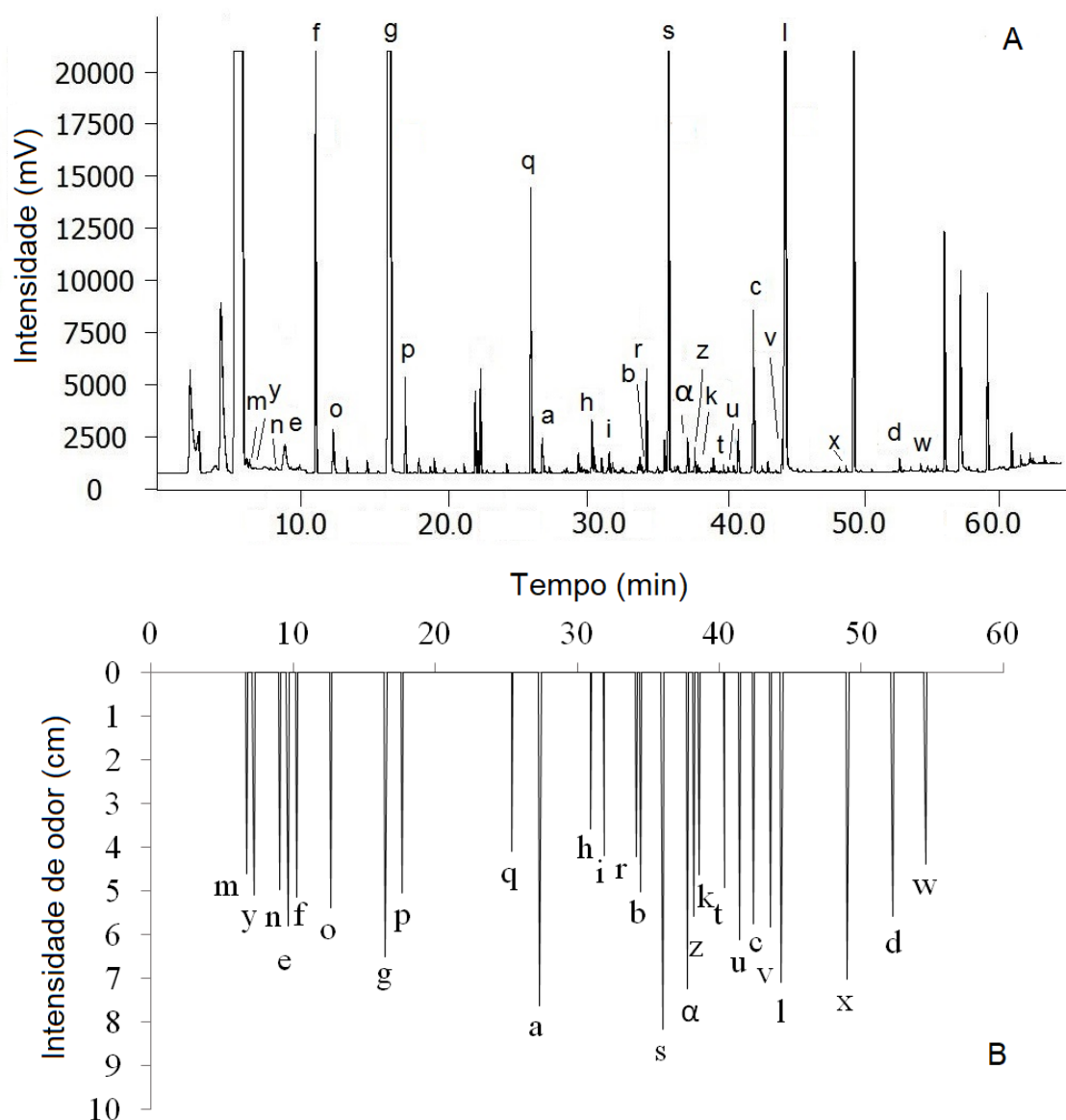


Figura 8. Cromatograma (A) e respectivo aromagrama (B) do vinho T1B2, onde (m) corresponde ao 2-metil propanoato de etila, (y) ao 2,3-butanodiona, (n) ao butanoato de etila, (e) ao 1-propanol, (f) ao 2-metil-1-propanol, (o) ao acetato de isoamila, (g) ao 3-metil-1-butanol, (p) ao hexanoato de etila, (q) ao octanoato de etila, (a) ao ácido acético, (h) ao 2,3-butanodiol, (i) ao 1-octanol, (r) ao decanoato de etila, (b) ao ácido butanoico, (s) ao butanodioato de dietila, (α) ao 3-metiltio-1-propanol, (z) à carvona, (k) ao 1-decanol, (t) ao benzenoacetato de etila, (u) ao acetato de 2-feniletila, (c) ao ácido hexanoico, (v) ao hexanodioato de dietila, (l) ao feniletil álcool, (x) ao tetradecanoato de etila, (d) ao ácido nonanoico, (w) ao hexadecanoato de metila.

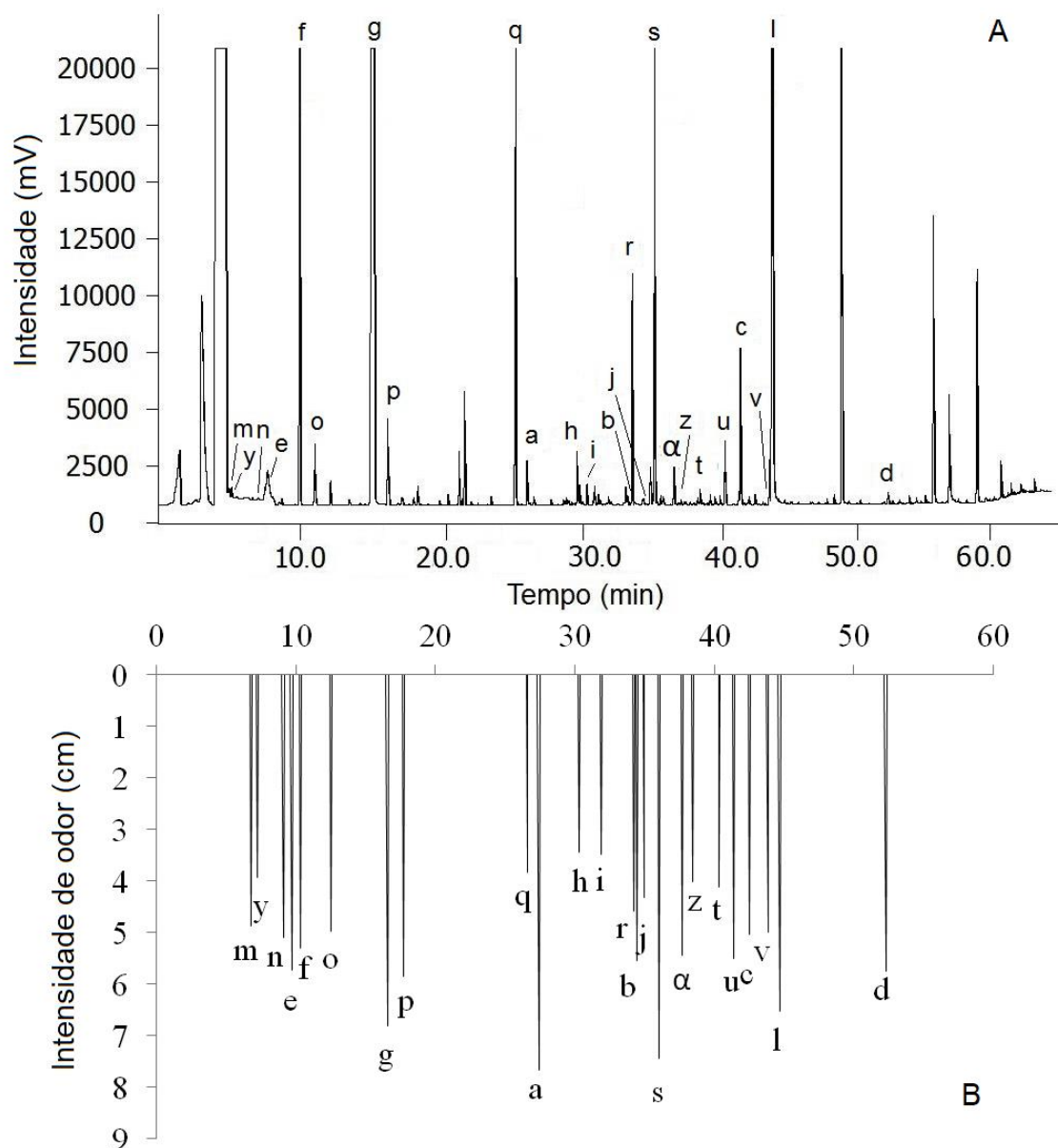


Figura 9. Cromatograma (A) e respectivo aromagrama (B) de vinho T8B4, onde (m) corresponde ao propanoato de etila, (y) ao 2,3-butanodiona, (n) ao butanoato de etila, (e) ao 1-propranol, (f) ao 2-metil-1-propanol, (o) ao acetato isoamila, (g) ao 3-metil-1-butanol, (p) ao hexanoato de etila (q) ao octanoato de etila, (a) ao ácido acético, (h) ao 2,3-butanodiol, (i) ao 1-octanol, (r) ao decanoato de etila, (b) ao ácido butanoico, (j) ao 1-nonanol, (s) ao butanodioato de dietila, (α) ao 3-metiltio-1-propanol, (z) à carvona, (t) ao benzenoacetato de etila, (u) ao acetato de 2-feniletila, (c) ao ácido hexanoico, (v) ao hexanodioato de dietila, (l) ao feniletíl álcool, (d) ao ácido nonanoico.

Tabela 5. Voláteis odoríferos presentes nos vinhos T1B2 e T8B4, avaliados pela GC-O, respectivos índices de retenção (RI), intensidade de odor ($I_{\text{máx}}$), frequência de detecção (F), % da área do composto em relação à área total do aromagrama e aroma descrito pela equipe sensorial (condições experimentais no item 3.5.4).

T1							T8				
Composto	RI ^a _{OSME}	RI ^a _{FID}	Aroma descrito	I ^b _{máx}	F ^c	Área % _{OSME}	Aroma descrito	I ^b _{máx}	F ^c	Área% OSME	
Ácidos						18,24				20,73	
a	ácido acético	1457	1459	vinagre	7,64	16	7,06	Vinagre	7,67	16	8,99
b	ácido butanoico	1637	1642	queijo, pungente	5,01	14	3,03	desagradável, chulé, pungente, queijo, ac.citrico	5,54	15	4,65
c	ácido hexanoico	1856	1851	pungente, rançoso, cera, agridoce	5,76	16	3,30	desagradável, pungente, solvente	5,04	12	4,09
d	ácido nonanoico	2156	2171	frutado, floral, fruta madura, doce	5,58	7	4,84	floral, fruta madura	5,75	5	3,00
Álcoois						25,00				30,69	
e	1-propanol	1054	1043	frutado, doce, gás	5,80	15	4,23	frutado, doce, frutas vermelhas, floral, ameixa	5,73	13	5,43
f	2-metil-1-propanol	1082	1099	frutado, cítrico, fruta madura, fresco	5,14	14	3,03	frutado, citrico, doce, solvente, fruta passada	5,31	14	4,66
g	3-metil-1-butanol	1209	1217	pungente, solvente	6,50	16	5,52	pungente, desagradável, rançoso, fruta passada, solvente	6,82	15	8,74
h	2,3-butanodiol	1546	1544	frutado, floral	3,57	4	1,43	frutado, floral, verde	3,43	7	1,14
i	1-octanol	1569	1562	frutado, doce	4,20	5	2,20	frutado	3,47	6	1,18
j	1-nonanol	1648	1664					mel, jasmin, doce	4,33	6	1,54
k	1-decanol	1750	1759	frutado, floral, doce	4,62	5	2,63				
l	feniletil álcool	1910	1918	rosas, floral	7,09	16	5,95	rosas, floral	6,51	14	8,02

Continuação

T1							T8				
Composto		RI ^a OSME	RI ^a FID	Aroma descrito	I _{máx} ^b	F ^c	Área %OSME	Aroma descrito	I _{máx} ^b	F ^c	Área% OSME
Ésteres							44,67	37,83			
m	propanoato de etila	969	967	frutado, floral, frutas vermelhas, doce	4,59	15	2,61	frutado, doce, frutas vermelhas, morango	4,87	9	2,90
n	butanoato de etila	1039	1020	frutado, doce	4,97	8	2,73	frutado, doce	5,09	6	2,61
o	acetato de isoamila	1124	1126	banana, frutado, refrescante, solvente	5,38	13	3,31	frutado, banana, solvente, cítrico, acetona	4,98	10	2,97
p	hexanoato de etila	1236	1239	frutado, doce	5,05	14	3,06	frutado, doce, frutas vermelhas, fresco	5,85	13	5,14
q	octanoato de etila	1413	1440	frutado, doce	4,09	6	1,43	pungente, frutado, cozido, compota	3,83	7	2,03
r	decanoato de etila	1628	1643	frutado, verde, floral, queimado, doce	4,22	11	2,16	pungente, floral	4,59	6	1,89
s	butanodioato de dietila	1677	1684	fedido, queijo, pano sujo, velho	8,16	16	7,19	pungente, desagradável, queijo, velho, chulé	7,43	16	8,53
t	benzenoacetato de etila	1795	1791	floral	4,92	6	3,03	floral, rosas, mel	4,11	8	2,08
u	acetato de 2-feniletila	1828	1820	rosas, floral, jasmin	6,11	14	4,40	rosas, jasmim, floral, verde,cerveja	5,50	16	4,69
v	hexanodioato de dietila	1890	1910	floral, frutado, geléia, doce	5,81	8	3,47	floral, rosas, doce, canfora, menta	4,99	14	4,99
x	tetradecanoato de etila	2049	2048	doce, caramelo, calda	7,02	7	6,39				
w	hexadecanoato de metila	2227	2220	frutado	4,39	4	4,89				
Cetona											
y	2,3-butanodiona	984	973	frutado, doce, frutas vermelhas, fresco	5,10	8	3,47	frutado, doce	3,93	10	2,43

Continuação

			T1					T8		
Composto	RI _{OSME} ^a	RI _{FID} ^a	Aroma descrito	I _{máx} ^b	F ^c	Área %OSME	Aroma descrito	I _{máx} ^b	F ^c	Área% OSME
Terpeno										
z Carvona	1738	1734	frutado, refrescante/menta, verde	5,59	7	2,91	frutado, floral, refrescante, madeira, verde	4,01	12	3,37
Sulfurado										
α 3-metiltio-1-propanol	1726	1720	vagem cozida, mato molhado, gás, verde	7,24	11	5,71	vagem cozida, floral, verde, menta, refrescante	5,44	15	4,95

^a**RI**: Índice de retenção experimental obtido para a coluna DB-Wax. ^b**I_{máx}**: Intensidade máxima de aroma onde 0 = nenhum a 10 = forte. ^c**F**: frequência com que os odores foram mencionados pelos julgadores.

Os ésteres representaram 44,7% e 37,8% da área total dos aromagramas dos vinhos T1B2 e T8B4, respectivamente, indicando que esta foi a classe química com maior impacto odorífero no aroma do vinho. Os ésteres se destacaram na GC-O por suas notas de aroma descritas pelos julgadores como positivas para a qualidade do vinho, tais como “frutado”, “floral” e “doce”. A maior parte desses ésteres, como por exemplo, butanoato de etila (n), acetato de isoamila (o), hexanoato de etila (p), octanoato de etila (q), decanoato de etila (r), acetato 2-fenil etila (u) têm sido relacionada a notas frutais e doces de vinhos produzidos com uvas da variedade Trincadeira¹⁹, Cabernet Sauvignon^{15,19}, Shiraz¹³² e Merlot¹⁵. O tetradecanoato de etila (x) e hexadecanoato de metila (w) foram detectados apenas na amostra T1B2 e não foram encontrados relatos na literatura sobre o aroma desses compostos através da GC-O. Contudo, tetradecanoato de etila foi detectado por SPME-GC/qMS em vinho Merlot da Austrália¹⁵ e em vinho Merlot do Brasil⁶ por SPME-GC×GC/TOFMS. O hexadecanoato de metila foi detectado em vinho espumante da Espanha¹³³ e em vinho de amora da China¹³⁴.

Os álcoois foram, após os ésteres, a segunda classe química mais importante para o aroma do vinho, correspondendo a, 25,0 e 30,7% da área total do aromagrama da amostra T1B2 e T8B4, respectivamente. O 3-metil-1-butanol (g) e feniletil álcool (l) apresentaram as maiores intensidades nos vinhos T1B2 e T8B4, sendo relatados por Gurbuz et al¹⁵ como composto de alto impacto odorífero para vinhos Merlot da Austrália analisados por HS-SPME (fibra DVB/CAR/PDMS) e GC-O. Esses compostos também foram detectados em vinhos produzidos com uvas das variedades Trincadeira¹⁹ e Cabernet Sauvignon⁶⁸. O 1-nonanol (j, aroma jasmin e doce) foi detectado apenas na T8B4, 1-decanol (k, aroma floral e doce) apenas na T1B2 e foram relatados em outro estudo como aromas floral e doce, respectivamente^{15,135}.

Os ácidos também apresentaram impacto odorífero nos vinhos T1B2 (18,2%) e T8B4 (20,7%), sendo que o ácido acético (a) tem sido apontado como um composto de alto impacto odorífero negativo em vinhos produzidos com uvas das variedades Trincadeira¹⁹, Cabernet Sauvignon^{15,19}, Shiraz⁹⁶ e Merlot¹⁵.

Além das classes de compostos já mencionadas, alguns compostos de outras classes químicas, incluindo 2,3-butanodiona (y), carvona (z) e 3-metiltio-1-propanol (α) foram também tentativamente identificados (**Tabela 5**). A cetona 2,3-butanodiona (y) apresenta aroma amanteigado e também foi encontrada em vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon da Austrália¹⁵. Não há relatos do aroma do terpeno carvona (z, aroma mentolado) em nenhum outro estudo sobre vinho avaliado por GC-O, apesar de ter sido

tentativamente identificada em vinhos Cabernet Sauvignon da Austrália através da GC/MS¹³⁶. Por outro lado, o sulfurado 3-metiltio-1-propanol (α , aroma de vegetal cozido), também foi detectado por GC-O em vinhos produzidos com uvas da variedade Trincadeira, Cabernet Sauvignon¹⁹ e Merlot⁹⁶.

4.1.2.2. Determinação dos compostos voláteis por GC×GC/TOFMS

Os compostos identificados (positivamente ou tentativamente) por GC×GC/TOFMS nos vinhos T1B2 e T8B4 estão listados na **Tabela 6**, de acordo com as classes químicas detectadas (as letras que designam os compostos da **Tabela 5** foram mantidas na **Tabela 6**). Além disso, dentro de cada classe química, os compostos foram apresentados e numerados em ordem crescente de RI.

A análise dos vinhos por GC×GC resultou em 186 e 134 compostos tentativamente identificados nos vinhos T1B2 e T8B4, respectivamente. Assim como nas análises anteriores (GC/qMS e GC-FID), o vinho T1B2 apresentou maior número de compostos tentativamente identificados. Entre esses, 31 e 24 compostos foram positivamente identificados, usando-se compostos padrão por HS-SPME-GC×GC/TOFMS, em T1B2 e T8B4, respectivamente. Estes compostos foram escolhidos, considerando-se a disponibilidade deles no laboratório e sua importância para o aroma global do vinho, de acordo com trabalhos científicos anteriores e estão marcados com asterisco na **Tabela 6**^{6,137,138}.

O desempenho do método de quantificação foi avaliado em função da linearidade, LOD, LOQ, repetibilidade, precisão intermediária e recuperação (**Tabela 7**). As curvas de calibração apresentaram boa linearidade nas faixas de concentração estudadas, cujos coeficientes de determinação (R^2) foram de 0,905 a 1,000. Os valores de LOD e LOQ variaram de 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 12,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 37,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A repetibilidade variou de 1,0 % a 28,5 %, a precisão intermédia de 4,0 % a 30,0 % e a recuperação de 75,9% a 120,0%. Os critérios de recuperação, precisão e repetibilidade foram de no máximo 30% de RSD, sendo que esses valores são aceitáveis segundo a ICH¹²⁸.

Tabela 6. Compostos tentativamente identificados dos vinhos Merlot T1B2 e T8B4 da Campanha Gaúcha, elaborados com uvas cultivadas através de diferentes manejos fitotécnicos e analisados por HS-SPME-GC×GC/TOFMS (condições experimentais no item 3.5.5)

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	area (%) T1B2	area (%) T8B4	RI _{exp} T1B2 ^d	RI _{exp} T8B4 ^d	RI WAX ^e	RF ^f	RF (%) ^f	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
ácidos													
a	ácido acético (12)	64-19-7	26,95	1,76	1,391	1,386	1461	1461	1451	328	4		
1	ácido fórmico (16)	64-18-6	29,75	1,69	0,019	0,011	1529	1529	1528	254	3		
2	ácido propanoico (17)	97-85-8	30,57	1,77	0,014	0,006	1550	1550	1535	251	3		
3	ácido 2-metil-propanoico (ácido isobutanoico) (19)*	2445-69-4	31,73	1,82	0,060	0,039	1579	1579	1566	949	13		
b	ácido butanoico (22)	107-92-6	34,07	1,82	0,085	0,045	1639	1639	1630	248	3		
4	ácido 3-metil-butanoico (ácido isovalérico) (24) *	503-74-2	35,58	1,87	0,233	0,190	1679		1675	607	8	860	869
5	ácido 2-metil-butanoico (24)	116-53-0	35,70	1,87	0,163	0,166	1682	1679	1686	412	6		
6	ácido pentanoico (ácido valérico) *	109-52-4	38,15	1,85	0,002	nd	1748		1746	500	7		
c	ácido hexanoico (29) *	142-62-1	42,00	1,95	1,343	1,030	1856	1856	1855	3908	53	1011	1013
7	ácido 2-etil-hexanoico	149-57-5	45,50	1,98	0,016	0,005	1958	1958	1969	510	7		
8	ácido heptanoico	111-14-8	45,62	1,94	0,014	0,003	1962	1962	1950	246	3		
9	ácido 2-hexenoico	13419-69-7	46,08	1,88	0,003	nd	1976		1971	247	3		
10	ácido octanoico (35) *	124-07-2	49,00	2,09	3,372	3,220	2067	2067	2069	2168	30	1205	1201
d	ácido nonanoico (37) *	112-05-0	52,27	2,04	0,023	0,014	2173	2173	2168	360	5	1285	1282
11	ácido decanoico (38)	334-48-5	55,42	2,15	0,692	0,641	2280	2280	2269	244	3	1380	1366
12	ácido 9-decenoico (39)	14436-32-9	57,28	2,06	0,012	0,005	2344	2344	2348	470	6		
13	ácido gerânico	459-80-3	57,40	2,10	0,003	0,002	2348	2348	2353	628	9		
14	ácido benzenocarboxílico	65-85-0	59,62	1,77	0,011	0,005	2424	2424	2423	615	8		
15	ácido dodecanoico *	143-07-7	60,32	1,90	0,025	0,015	2448	2448	2449	1675	23		

Continuação

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	area (%) T1B2	area (%) T8B4	RI _{exp} T1B2 ^d	RI _{exp} T8B4 ^d	RI WAX ^e	RF ^f	RF (%) ^f	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
álcoois													
16	etanol	64-17-5	5,60	1,98	53,644	38,783	921	920	932	243	3		
e	1-propanol (1)	71-23-8	8,63	2,08	0,469	0,397	1027	1027	1030	7342	100		
17	3-metil-2-butanol	598-75-4	10,50	3,31	0,050	0,036	1059	1059	1079	440	6		
f	2-metil-1-propanol (isobutanol)	78-83-1	10,85	2,21	0,364	1,832	1089	1103	1090	379	5		
18	2-propen-1-ol	107-18-6	11,78	1,94	0,032	0,009	1119	1121	1124	447	6		
19	2-pentanol	6032-29-7	12,02	2,28	0,007	nd	1124		1119	434	6		
20	1-butanol	71-36-3	12,95	2,17	0,246	0,143	1145	1148	1149	964	13		
21	1-penten-3-ol (3)	616-25-1	13,77	2,15	0,014	0,005	1163	1163	1165	482	7		
22	2-metil-2-hexanol (4)	625-23-0	15,28	2,70	0,042	0,062	1198	1197,4	1196	468	6		
23	2-metil-1-butanol (5)	137-32-6	15,87	2,47	9,189	12,408	1210	1213	1213	340	5		
g	3-metil-1-butanol (5)	123-51-3	15,98	2,34	5,176	9,607	1213	1216	1216	445	6	767	773
24	2-hexanol	626-93-7	16,57	2,46	nd	0,004		1226	1216	441	6		
25	3-metil-3-buten-1-ol (6)	763-32-6	17,73	2,19	0,006	0,002	1251	1251	1240	674	9		
26	1-pentanol (6)	71-41-0	17,73	2,28	0,008	0,002	1251	1251	1256	466	6		
27	4-heptanol	589-55-9	19,25	2,73	0,004	nd	1285		1285	594	8		
28	3-heptanol	589-82-2	19,83	2,70	0,004	nd	1298		1306	771	11		
29	4-metil-1-pentanol	626-89-1	20,65	2,37	0,055	0,025	1316	1316	1312	670	9		
30	2-heptanol	543-49-7	20,88	2,63	0,022	0,014	1321	1316	1318	453	6		
31	(Z)-2-penten-1-ol (8)	1576-95-0	21,00	2,17	0,004	nd	1324		1325	566	8		
32	2-methyl-2-buten-1-ol (8)	4675-87-0	21,00	2,19	0,009	nd	1324		1328	242	3		
33	3-metil-1-pentanol	589-35-5	21,23	2,40	0,109	0,051	1329	1329	1343	747	10	848	858
34	1-hexanol *	111-27-3	22,40	2,47	0,978	0,800	1355	1355	1371	3530	48	872	886
35	(E)-3-hexen-1-ol (9)	3681-82-1	22,87	2,38	0,025	0,010	1366	1366	1381	674	9		
36	3-etoxi-1-propanol	111-35-3	23,33	2,38	0,013	0,007	1376	1376	1370	238	3		

Continuação

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	area (%) T1B2	area (%) T8B4	RI _{exp} T1B2 ^d	RI _{exp} T8B4 ^d	RI WAX ^e	RF ^f	RF (%) ^f	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
37	(Z)-2-hexen-1-ol *	928-95-0	25,20	2,29	0,008	0,003	1419	1419	1409	490	7		
38	2-octanol	123-96-6	25,32	2,80	0,015	0,005	1422	1422	1418	625	9		
39	1-octen-3-ol	3391-86-4	26,60	2,60	0,010	nd	1453		1456	237	3		
40	1-heptanol (12)	111-70-6	26,83	2,56	0,023	0,009	1458	1458	1467	239	3		
41	2-etil-1-hexanol	104-76-7	28,23	2,71	0,187	0,016	1492	1492	1491	916	12		
42	4-hepten-1-ol	20851-55-2	28,82	2,47	0,003	nd	1506		1502	648	9		
43	2-nonanol	628-99-9	29,28	2,98	0,008	0,004	1518	1518	1521	529	7		
h	2,3-butanediol	513-85-9	30,33	1,99	1,660	1,637	1544	1544	1545	3108	42		
i	1-octanol (18)	111-87-5	31,03	2,70	0,057	0,027	1562	1562	1559	866	12	1076	1068
44	diol		31,85	1,95	0,479	0,339	1582	1582		736	10		
45	2-(2-etoxietoxi)-etanol	111-90-0	33,37	2,50	0,016	0,006	1621	1621	1619	636	9		
j	1-nonanol *	143-08-8	35,00	2,84	0,017	0,006	1664	1664	1676	761	10		
46	(Z)-6-nonen-1-ol (25)	35854-86-5	37,22	2,71	0,006	0,004	1723	1723	1714	319	4		
47	2-undecanol (25)	1653-30-1	37,22	3,29	0,002	nd	1723		1723	235	3		
k	1-decanol	112-30-1	38,85	2,97	0,013	0,005	1768	1768	1781	233	3		
48	(Z)-4-decen-1-ol	57074-37-0	40,02	2,88	0,002	nd	1800		1797	572	8		
49	2-dodecanol	10203-28-8	40,83	3,44	0,010	0,015	1824	1824	1820	464	6		
50	2-butil-1-octanol (30)	08-02-13	42,23	3,26	0,003	0,004	1864	1864	1848	476	6		
51	1-undecanol (31)	112-42-5	42,47	3,10	0,001	0,002	1870	1870	1883	459	6		
52	2-metil-1-undecanol (31)	10522-26-6	42,47	3,28	0,017	nd	1870		1875	231	3		
53	benzil álcool (32) *	100-51-6	42,93	2,22	0,063	0,030	1883	1883	1869	1169	16		
l	feniletil álcool (33)	60-12-8	44,10	2,49	3,745	3,602	1917	1917	1914	803	11	1117	1118
54	1-dodecanol *	112-53-8	45,85	3,26	0,059	0,016	1969	1969	1970	671	9		
55	1-tridecanol (35)	112-70-9	49,12	3,41	0,011	0,009	2071	2071	2063	542	7		
56	1-tetradecanol	112-72-1	52,38	3,51	0,006	0,004	2178	2178	2175	400	5		

Continuação

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	area (%) T1B2	area (%) T8B4	RI _{exp} T1B2 ^d	RI _{exp} T8B4 ^d	RI WAX ^e	RF ^f	RF (%) ^f	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
57	1-hexadecanol	36653-82-4	58,33	3,66	0,006	0,002	2381	2381	2382	229	3		
	aldeídos												
58	2-propenal	107-02-8	4,08	2,02	0,066	0,004	894	896	876	251	3		
59	3-metil-butanal	590-86-3	4,90	2,73	0,032	0,481	913	911	900	617	8		
60	2-butenal (1)	4170-30-3	8,63	2,62	0,008	0,004	1027	1028	1038	490	7		
61	2-metil-2-butenal	1115-11-3	10,62	3,06	0,006	nd	1068		1075	253	3		
62	3-metil-2-butenal	107-86-8	15,40	2,97	0,003	nd	1200		1200	537	7		
63	nonanal	124-19-6	24,15	4,41	0,004	nd	1396		1385	467	6		
64	decanal	112-31-2	28,58	4,57	0,006	0,003	1501	1501	1494	449	6		
65	benzaldeído (15)	100-52-7	29,63	2,94	0,083	0,029	1527	1527	1513	914	12		
66	2,6,6-trimetil-1-ciclohexeno-1-carboxaldeído	432-25-7	33,25	4,49	0,002	nd	1619		1606	803	11		
67	benzenoacetaldeído	122-78-1	34,42	2,96	0,230	0,128	1649	1649	1631	1577	21		
68	dodecanal	112-54-9	36,87	4,83	0,004	0,003	1714	1714	1710	577	8		
69	4-(1-metiletil)-benzaldeído	122-03-2	39,32	3,57	0,001	0,001	1781	1781	1781	585	8		
70	3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-propenal	4951-40-0	44,92	3,57	0,011	0,007	1942	1942	1952	2407	33		
71	hexadecanal (36)	629-80-1	51,10	5,29	0,002	nd	2136		2123	1307	18		
72	octadecanal (39)	638-66-4	57,28	5,49	0,003	nd	2346		2336	254	3		
	ésteres												
73	acetato de etila	141-78-6	4,32	2,47	2,605	0,418	905	905	887	2154	29		
m	propanoato de etila	105-37-3	6,30	3,44	0,034	0,016	955	957	968	519	7		
74	2-propenoato de etila	140-88-5	7,00	2,88	0,014	0,005	989	987	980	557	8		
75	acetato 2-metilpropila	110-19-0	7,58	3,40	0,008	0,002	1007	1008	1005	585	8		
n	butanoato de etila	105-54-4	8,40	3,72	0,117	0,017	1021	1020	1023	668	9	804	804

Continuação

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	area (%) T1B2	area (%) T8B4	RI _{exp} T1B2 ^d	RI _{exp} T8B4 ^d	RI WAX ^e	RF ^f	RF (%) ^f	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
76	2-metil-butanoato de etila (2)	7452-79-1	8,98	4,22	0,018	nd	1037		1036	1017	14	850	849
77	3-metil-butanoato de etila (isovalerato de etila)*	108-64-5	9,57	4,11	0,018	nd	1052		1053	721	10	854	858
	o acetate de 3-metilbutila (acetato de isoamila)	123-92-2	11,90	4,02	0,338	0,008	1122	1119	1124	886	12	878	869
78	(E)-2-butenato de etila (3)	10544-63-5	13,77	3,53	0,009	nd	1164		1161	494	7		
79	hexanoato de metila	106-70-7	14,82	4,11	0,002	nd	1188		1176	351	5		
	p hexanoato de etila *	123-66-0	16,92	4,76	0,396	0,014	1234	1234	1238	1690	23	1002	998
80	acetato de hexila *	142-92-7	18,78	4,36	0,003	nd	1275		1276	514	7		
81	2-oxo-propanoato de etila (7)	617-35-6	18,90	2,69	0,014	0,007	1277	1277	1268	485	7		
82	2-hexenoato de etila	1552-67-6	21,93	4,40	0,006	nd	1346		1329	415	6		
83	2-hidroxi-propanoato de etila	97-64-3	22,05	2,35	2,779	1,592	1347	1347	1334	858	12	816	815
84	octanoato de metila (10)	111-11-5	23,92	4,64	0,009	nd	1390		1386	261	4		
85	2-hidroxi-3-metil-butanoato de etila	07-06-41	25,55	2,74	0,007	0,004	1428	1428	1422	462	6		
	q octanoato de etila (11) *	106-32-1	25,90	5,17	0,587	0,074	1437	1437	1424	2077	28	1199	1197
86	hexanoato de isopentila (12)	2198-61-0	26,83	5,74	0,002	nd	1460		1452	265	4		
87	3-hidroxi-butanoato de etila (15)	5405-41-4	29,52	2,41	0,031	0,017	1524	1524	1518	871	12		
88	nonanoato de etila	123-29-5	30,10	5,28	0,002	nd	1539		1530	444	6		
89	2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila (17)	10348-47-7	30,57	2,77	0,107	0,071	1550	1547	1547	855	12		
90	lactato de isoamila	19329-89-6	31,50	2,73	0,150	0,043	1574	1574	1570	1747	24		
91	propanedioato de dietila	105-53-3	31,97	3,05	0,004	0,002	1586	1586	1580	736	10		
	r decanoato de etila (22)*	110-38-3	34,07	5,44	0,196	0,059	1641	1641	1638	266	4	1397	1395
92	butanedioato de metiletila (22)	627-73-6	34,18	3,06	0,021	0,013	1643	1643	1632	980	13		
93	octanoato de 3-metilbutila	2035-99-6	34,88	5,95	0,011	0,004	1662	1662	1658	645	9	1448	1444
94	benzoato de etila (23)	93-89-0	35,23	3,58	0,013	0,005	1670	1670	1664	1051	14		

Continuação

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	area (%) T1B2	area (%) T8B4	RI _{exp} T1B2 ^d	RI _{exp} T8B4 ^d	RI WAX ^e	RF ^f	RF (%) ^f	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
s	butanodioato de dietila (succinato de dietila) (24) *	123-25-1	35,70	3,38	2,530	17,185	1682	1685	1690	660	9	1185	1176
95	3-hidroxi-hexanoato de etila	2305-25-1	35,82	2,77	0,002	nd	1685		1675	267	4	1060	1062
96	9-decenoato de etila	67233-91-4	36,17	4,82	0,004	nd	1695		1689	724	10	1389	1389
97	2-hidroxi-benzoato de metila	119-36-8	39,20	3,25	0,012	0,003	1778	1778	1775	547	7		
98	pentanedioato de dietila	818-38-2	39,55	3,49	0,004	0,003	1788	1788	1780	467	6		
t	benzenoacetato de etila (27)	101-97-3	39,67	3,54	0,129	0,073	1791	1791	1783	985	13	1246	1246
99	formato de 2-feniletila (27)	104-62-1	39,67	3,06	0,016	0,006	1791	1791	1784	1050	14		
100	dodecanoato de metila	111-82-0	40,13	5,20	0,006	0,005	1804	1805	1793	463	6		
101	2-hidroxi-benzoato de etila	118-61-6	40,48	3,51	0,002	nd	1814		1798	434	6		
u	acetato 2-feniletila (28) *	103-45-7	40,72	3,45	0,565	0,428	1821	1821	1829	3033	41	1258	1258
102	dodecanoato de etila *	106-33-2	41,65	5,61	0,020	0,004	1848	1848	1835	975	13	1597	1594
103	pentadecanoato de 3-metilbutila (30)	2306-91-4	42,23	6,13	0,007	nd	1865		1859	633	9		
104	2-metil-propanoato de 2-feniletila (32)	103-48-0	42,93	4,06	0,003	nd	1884		1877	611	8		
v	hexanodioato de dietila	141-28-6	43,75	3,85	0,503	0,309	1908		1897	2301	31		
105	tetradecanoato de metila	124-10-7	47,13	5,43	0,015	0,005	2009	2009	2006	779	11		
106	hidroxi-butanedioato de dietila (34)	626-11-9	48,42	2,48	0,076	0,047	2048	2048	2041	559	8	1273	nf
x	tetradecanoato de etila (34)	124-06-1	48,42	5,83	0,010	0,005	2050	2050	2065	669	9		
107	3-fenil-2-propenoato de etila (36)	103-36-6	51,10	3,42	0,002	nd	2135		2125	524	7		
108	hexanoato 2-feniletila (37)	6290-37-5	52,27	4,29	0,006	0,002	2174	2174	2164	599	8		
w	hexadecanoato de metila	112-39-0	53,55	5,64	0,019	0,014	2218	2218	2223	271	4		
109	hexadecanoato de etila	628-97-7	54,72	5,99	0,038	0,021	2258	2258	2246	266	4		
110	succinato de monoetila	1070-34-4	58,68	1,84	1,407	1,127	2392	2392	2395	275	4		
	furanos												

Continuação

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	area (%) T1B2	area (%) T8B4	RI _{exp} T1B2 ^d	RI _{exp} T8B4 ^d	RI WAX ^e	RF ^f	RF (%) ^f	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
111	2,3,5-trimetil-furano	10504-04-8	9,10	3,65	0,006	nd	1042		1056	1110	15		
112	2-pentil-furano	3777-69-3	16,80	4,47	0,001	0,001	1232	1232	1235	497	7		
113	furfural (13) *	98-01-1	27,42	2,38	0,108	0,228	1472	1469	1462	627	9		
114	1-(2-furanil)-etanona (14)	1192-62-7	28,93	2,61	0,012	0,006	1509	1509	1500	792	11		
115	5-metil-2-furancarboxaldeído (19)	620-02-0	31,73	2,70	0,004	0,002	1580	1580	1570	692	9		
116	2-furancarboxilato de etila (21)	614-99-3	33,72	2,92	0,063	0,033	1631	1631	1618	231	3	1057	1053
117	2-furanmetanol (23) *	98-00-0	35,23	2,00	0,001	0,001	1670	1670	1662	531	7		
cetonas													
118	2-pentanona	107-87-9	6,53	2,90	0,006	nd	965		974	535	7		
	y 2,3-butanodiona	431-03-8	6,65	2,27	0,021	0,014	980	982	977	505	7		
119	3-hexanona (2)	589-38-8	8,98	3,54	0,002	nd	1037		1050	193	3		
120	2,3-pentanodiona	600-14-6	9,45	2,63	0,056	0,033	1048	1052	1055	644	9		
121	(E)-3-penten-2-ona	3102-33-8	12,13	2,89	0,011	0,002	1127	1127	1126	537	7		
122	2-heptanona *	110-43-0	14,47	3,85	0,011	nd	1179		1173	600	8		
123	ciclopentanona	120-92-3	14,58	3,36	0,004	nd	1182		1192	456	6		
124	3-hidroxi-2-butanona	513-86-0	19,37	2,18	0,039	0,016	1287	1287	1304	508	7		
125	6-metil-5-hepten-2-ona	110-93-0	21,70	3,71	0,002	nd	1340		1339	539	7		
126	2-metil-2-ciclopenten-1-ona (9)	1120-73-6	22,87	3,34	0,008	nd	1366		1366	489	7		
127	2-nonanona (10)	821-55-6	23,92	4,30	0,004	nd	1390		1382	313	4		
128	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	1121-05-7	29,98	3,50	0,007	nd	1536		1535	404	6		
129	acetofenona	98-86-2	34,53	3,11	0,013	0,012	1652	1652	1649	233	3		
lactonas													
130	5-metil-2(3H)-furanona [α -angelica lactona] (11)	591-12-8	25,90	2,67	0,001	nd	1436		1435	234	3		
131	butirolactona (21)	96-48-0	33,83	2,60	0,088	0,053	1633	1633	1635	936	13		

Continuação

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	area (%) T1B2	area (%) T8B4	RI _{exp} T1B2 ^d	RI _{exp} T8B4 ^d	RI WAX ^e	RF ^f	RF (%) ^f	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
132	5-etoxidihidro-2(3H)-furanona (26)	932-85-4	37,45	2,83	0,002	nd	1729		1728	634	9		
133	2(5H)-furanona [γ-crotolactona] *	497-23-4	38,50	2,30	0,010	nd	1758		1746	374	5		
134	5-butildihidro-2(3H)-furanona [γ-octalactona] (33)	104-50-7	44,10	3,27	0,004	0,003	1918	1918	1911	237	3		
135	5-pentildihidro-2(3H)-furanona [γ-nonolactona]	104-61-0	47,83	3,28	0,011	0,007	2030	2030	2010	760	10		
136	pantolactona	599-04-2	48,07	2,07	0,006	0,003	2037	2037	2033	452	6		
137	5-hexildihidro-2(3H)-furanona	706-14-9	51,45	3,38	0,002	nd	2147		2138	549	7		
fenóis													
138	2-metoxi-fenol [o-guaiacol] *	90-05-1	42,35	2,41	0,002	nd	1867		1855	916	12		
139	fenol	108-95-2	47,37	1,90	0,016	0,006	2015	2015	2015	271	4		
140	4-etil-2-metoxi-fenol	2785-89-9	47,95	2,66	0,002	0,003	2034	2034	2033	275	4		
141	4-metil-fenol	106-44-5	49,82	2,00	0,002	nd	2092		2091	481	7		
142	4-etil-fenol *	123-07-9	52,62	2,06	0,012	0,021	2184	2184	2190	455	6		
143	2-(1,1-dimetiletil)-4-metil-fenol	2409-55-4	54,37	2,33	0,009	0,034	2244	2244	2235	272	4		
144	2-(1,1-dimetiletil)-5-metil-fenol	88-60-8	55,07	2,33	0,004	nd	2268		2260	277	4		
145	2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol	96-76-4	56,70	2,58	0,081	0,048	2324	2324	2321				
terpenos e norisoprenoides													
										577	8		
146	2-metil-5-(1-metiletil)-biciclo[3.1.0]hex-2-eno [α-tujeno]	02-05-67	7,82	5,49	0,007	nd	1012		1020	490	7		
147	2,6,6-trimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-eno [α-pineno]	7785-70-8	13,53	5,17	0,012	nd	1159		1165	512	7		
148	(S)-1-metil-4-(1-metiletenil)-ciclohexeno [limoneno]	5989-54-8	14,93	5,85	0,104	0,005	1191	1188	1198	1239	17		
149	1,3,3-trimetil-2-oxabicyclo[2.2.2]octano [eucaliptol] (4) *	470-82-6	15,28	6,40	0,058	0,005	1199	1199	1209	570	8		

Continuação

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	area (%) T1B2	area (%) T8B4	RI _{exp} T1B2 ^d	RI _{exp} T8B4 ^d	RI WAX ^e	RF ^f	RF (%) ^f	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
150	1-metil-4-(1-metiletil)-1,4-ciclohexadieno [γ -terpinoleno]	99-85-4	17,15	5,92	0,011	nd	1240		1243	491	7		
151	(Z)-3,7-dimetil-1,3,6-octatrieno [β -ocimeno] (6)	3338-55-4	17,73	5,05	0,001	0,001	1252	1252	1234	1392	19		
152	1-metil-2-(1-metiletil)-benzeno [o-cimene]	527-84-4	18,43	5,00	0,377	0,037	1268	1265	1266	723	10		
153	1-metil-4-(1-metiletilideno)-ciclohexeno [α -terpinoleno] (7)	586-62-9	18,90	5,95	0,015	nd	1278		1280	760	10		
154	1-metil-4-(1-metiletenil)-benzeno [p-cimeno] (11)	1195-32-0	25,90	4,22	0,021	0,009	1437	1437	1433	414	6		
155	2,6-dimetil-7-octen-2-ol [mircenol] (13)	18479-58-8	27,42	3,05	0,003	0,005	1472	1473	1470	538	7		
156	(1S)-1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]heptan-2-ona [canfor] (14)	464-48-2	28,93	4,74	0,001	0,001	1510	1510	1507	1283	17		
157	3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol [linalol]	78-70-6	30,68	2,95	0,032	0,010	1553	1553	1555	393	5	1101	1096
158	α -4-trimetil-ciclohexanametanol [α -terpineol dihidro] (18)	498-81-7	31,03	3,46	0,002	nd	1562		1560	230	3		
159	4-metil-1-(1-metiletil)-3-ciclohexen-1-ol [terpinen-4-ol] (20)	562-74-3	32,67	3,67	0,073	0,040	1604	1604	1602	235	3		
160	1H-ciclopropa[e]azuleno [aromadendreno] (20)	25246-27-9	32,67	0,71	0,007	0,006	1602	1602	1610	795	11		
161	3,7-dimetil-1,5,7-octatrien-3-ol [hotrienol]	29957-43-5	33,13	2,82	0,009	0,005	1615	1615	1611	231	3		
162	[1R-(1à,2á,5à)]-5-metil-2-(1-metiletil)-ciclohexanol [mentol] (22)	15356-70-4	34,18	3,20	0,004	0,003	1643	1643	1637	868	12		

Continuação

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	area (%) T1B2	area (%) T8B4	RI _{exp} T1B2 ^d	RI _{exp} T8B4 ^d	RI WAX ^e	RF ^f	RF (%) ^f	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
163	(E)-7,11-dimetil-3-metileno-1,6,10-dodecatrieno [β-farneseno]	18794-84-8	35,12	6,02	0,051	0,039	1668	1671	1664	488	7		
164	(S)-2-metil-5-(1-metiletil)-2-ciclohexen-1-ona	499-71-8	35,47	4,33	0,002	nd	1677		1697	1391	19		
165	α-4-trimetil-3-ciclohexeno-1-metanol [α-terpineol] *	98-55-5	36,40	3,21	0,037	0,021	1700	1700	1695	830	11	1191	1188
166	3-metil-6-(1-metiletil)-2-ciclohexen-1-ona [isopiperitona] (25)	89-81-6	37,22	4,08	0,018	0,008	1723	1723	1722	715	10		
167	(S)-1-metil-4-(5-metil-1-metileno-4-hexenil)-ciclohexeno [α-bisaboleno]	495-61-4	37,33	6,37	0,006	0,005	1728	1728	1722	680	9		
168	(Z,E)-3,7,11-trimetil-1,3,6,10-dodecatetraeno [Z,E-α-farneseno] (26)	26560-14-5	37,45	5,94	0,006	0,005	1731	1731	1726	633	9		
z	(R)-2-metil-5-(1-metilethenil)-2-ciclohexen-1-ona [carvona]	99-49-0	37,57	3,89	0,004	0,002	1733	1733	1748	228	3		
169	(E,E)- 3,7,11-trimetil-1,3,6,10-dodecatetraeno [E,E-α-farneseno]	502-61-4	38,27	5,79	0,009	0,009	1753	1753	1754	226	3		
170	(1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-hexahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-naftaleno [δ-cadineno]	483-76-1	38,38	6,75	0,002	nd	1757		1753	963	13		
171	(R)-3,7-dimetil-6-octen-1-ol [citronelol] *	1117-61-9	38,97	2,83	0,036	0,015	1771	1771	1778	766	10	1234	1225
172	1-(1,5-dimetil-4-hexenil)-4-metil-benzeno [α-curcumeno]	644-30-4	39,08	5,63	0,003	nd	1776		1768	1398	19		
173	(1à,3à,5à)-4-metileno-1-(1-metiletil)-biciclo[3.1.0]hexan-3-ol [sabinol]	471-16-9	40,37	2,91	0,018	0,010	1810	1810	1800	1615	22		

Continuação

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	area (%) T1B2	area (%) T8B4	RI _{exp} T1B2 ^d	RI _{exp} T8B4 ^d	RI WAX ^e	RF ^f	RF (%) ^f	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
174	1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il)-2-buten-1-ona [β-damascenona] (28) *	23696-85-7	40,72	4,45	0,051	0,020	1821	1821	1831	446	6	1384	1384
175	1-metoxi-4-(1-propenil)-benzeno [anethol]	104-46-1	41,07	3,63	nd	0,005		1831	1815	535	7		
176	(E)-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol [geraniol]*	106-24-1	41,88	2,77	0,004	0,002	1854	1854	1853	745	10		
177	(Z)-6,10-dimetil-5,9-undecadien-2-ona [geraniol acetona] (29)	3879-26-3	42,00	4,38	0,007	0,006	1858	1858	1856	221	3		
178	(E)-3,7,11-trimetil-1,6,10-dodecatrien-3-ol [nerolidol]	40716-66-3	48,30	3,70	0,258	0,165	2045	2045	2039	533	7		
179	[1S-(1α,4β,4aβ,8aα)]-1-isopropil-4,7-dimetil-1,3,4,5,6,8a-hexahidro-4a(2H)-naftalenol [cubenol]	21284-22-0	48,65	4,71	0,001	0,001	2057	2057	2062	227	3		
180	[1R-(1à,3à,4á)]-4-ethenil-à,à,4-trimetil-3-(1-methilethenil)-ciclohexanemetanol [elemol]	639-99-6	49,47	3,72	0,007	0,005	2082	2082	2079	222	3		
181	(1aS,4aS,7R,7aS,7bS)-1,1,7-trimetil-4-metilenedecahidro-1H-ciclopropa[e]azulen-7-ol [espatulenol]	77171-55-2	50,75	4,02	0,026	0,012	2124	2124	2124	281	4		
182	(1S,4S,4aR,8aR)-1,6-dimetil-4-propan-2-il-3,4,4a,7,8,8a-hexahidro-2H-naftalen-1-ol [τ-cadinol]	01-11-37	52,15	4,14	0,003	nd	2170		2170	792	11		
183	(R*,R*)-alfa,4-dimetil-alfa-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexene-1-metanol [α-bisabolol]	515-69-5	53,67	3,98	0,003	nd	2221		2214	220	3		

Continuação

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	area (%) T1B2	area (%) T8B4	RI _{exp} T1B2 ^d	RI _{exp} T8B4 ^d	RI WAX ^e	RF ^f	RF (%) ^f	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
184	2-metil-5-(1-metiletil)-fenol [p-cimene]	499-75-2	53,78	2,27	0,006	0,004	2224	2224	2215	283	4		
185	[2R-(2à,4aà,8aá)]-decahidro-à,à,4a-trimetil-8-metileno-2-naftalenemetanol [β-eudesmol]	473-15-4	53,90	4,07	nd	0,002		2229	2231	619	8		
186	(1R,4S,4aR,8aR)-4-Isopropil-1,6-dimetil-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahidronaftalen-1-ol [α-cadinol]	481-34-5	54,02	3,95	0,002	nd	2233		2231	755	10		
187	aromadendreno oxido (38)	85710-39-0	55,53	3,63	0,008	0,006	2285	2285	2299	287	4		
compostos sulfurados													
188	tiolacetato de metila	1534-08-3	8,87	2,88	0,005	nd	1034		1047	461	6		
189	dihidro-2-metil-3(2H)-tiofenona (16)	13679-85-1	29,75	3,24	0,104	0,052	1530	1530	1518	285	4		
190	2-(metiltio)-etanol	5271-38-5	29,87	2,21	0,006	0,002	1532	1532	1516	221	3		
191	3-(metiltio)propanoato de etila	13327-56-5	31,38	3,50	0,022	0,012	1571	1571	1562	758	10		
192	2-tiofenocarboxaldeído	98-03-3	36,28	2,69	0,017	0,010	1697	1697	1684	752	10		
α	3-(metiltio)-1-propanol (25)	505-10-2	37,22	2,30	0,188	0,101	1723	1723	1720	4033	55		
193	benzotiazol	95-16-9	45,38	3,18	0,006	0,028	1956	1956	1956	842	11		

^aCompostos detectados por GC-O foram identificados conforme a Tabela 5 e os demais seguem a numeração de 1 a 193. ^bCoeluições numeradas de 1 a 37 e o número está escrito entre parenteses depois do nome do composto. Quando os compostos apresentam o mesmo número, eles coeluíram na ¹D. *Compostos positivamente identificados e empregados nas curvas de calibração; nd: composto não detectado; nf: RI não foi encontrado na literatura. ^cCAS: Chemical Abstract Service. ^dRI exp: Índice de retenção calculado usando *n*-alcanos (C9-C24) em conjunto de coluna DB-Wax (100% polyethyleneglycol) × DB-17 ms (50%-phenyl methylpolysiloxane) ou coluna DB-5 (5% phenyl methylpolysiloxane). ^eRI: RI da literatura com coluna WAX (100% polyethyleneglycol) ou coluna DB-5 (5% phenyl methylpolysiloxane). ^fRF: Razão de Fisher, na qual o maior valor de RF foi definido como 100% e os outros corresponde a x%.

Tabela 7. Figuras de mérito para o método HS-SPME-GC×GC/TOFMS utilizado para determinar compostos voláteis dos vinhos Merlot T1B2 e T8B4 da Campanha Gaúcha (condições experimentais no item 3.5.5).

Nº	Composto ^a	Classe	a	b	R ²	Níveis de concentração (µg L ⁻¹)	LOD (µg L ⁻¹)	LOQ (µg L ⁻¹)	Rep. RSD (%) ^b	Rep. RSD (%) ^c	Precisão interm. RSD (%) ^b	Precisão interm. RSD (%) ^c	Rec. (%) ^b	Rec. (%) ^c
4	ácido isovalérico (ácido 3-metil butanoico)	ácido	1,70E+03	-5,09E+04	0,949	6,9-690	0,4	1,2	3,3	5,4	20,9	11,9	78,5	119,7
c	ácido hexanoico	ácido	4,98E+03	6,60E+05	0,978	36,0-2160	6,9	20,8	14,6	3,4	14,6	16,4	111,1	115,1
10	ácido octanoico	ácido	1,95E+04	-1,67E+05	0,914	10,8-540	3,6	10,8	14,0	1,0	21,3	28,8	92,6	118,7
d	ácido nonanoico	ácido	1,53E+04	6,30E+03	0,905	4,4-435	1,4	4,3	5,6	3,4	27,4	18,4	114,9	106,4
15	ácido dodecanoico	ácido	1,57E+04	-2,32E+04	0,991	5,7-114	1,8	5,5	15,6	6,3	29,6	22,8	118,8	87,7
34	1-hexanol	álcool	1,58E+04	3,09E+04	1,000	4,5-450	0,7	2,0	1,7	0,7	10,9	4,9	82,2	94,4
37	(Z)-2-hexen-1-ol	álcool	7,65E+03	1,77E+03	0,999	4,6-93	0,4	1,1	8,4	4,9	16,2	4,3	92,3	111,5
j	1-nonanol	álcool	4,05E+04	-1,91E+04	0,967	6,1-122	0,6	1,9	4,3	0,9	6,9	9,6	82,0	93,5
53	benzil álcool	álcool (aromático)	9,35E+03	-8,85E+03	0,998	14,2-710	2,6	8,0	25,1	6,8	28,3	8,3	78,0	77,5
54	1-dodecanol	álcool	4,12E+04	-1,01E+06	0,934	4,8-485	0,7	2,0	15,2	11,9	29,6	30,0	103,1	82,5
77	isovalerato de etila	éster (etila)	2,28E+04	4,11E+04	0,990	3,6-355	0,7	2,2	13,6	20,4	29,1	30,0	84,5	102,4
80	acetato de hexila	éster (acetato)	1,03E+05	2,65E+05	0,992	4,5-90	0,4	1,2	6,2	10,0	28,1	29,4	111,1	88,9
p	hexanoato de etila	éster (etila)	1,15E+05	-2,14E+05	0,995	5,5-110	1,8	5,4	5,5	4,0	25,0	28,7	113,4	90,9
q	octanoato de etila	éster (etila)	4,24E+05	-4,19E+06	0,974	5,7-114	1,4	4,2	14,3	10,4	27,5	29,7	116,8	87,7
r	decanoato de etila	éster (etila)	3,38E+05	-9,00E+06	0,990	5,7-570	1,2	3,7	24,0	28,5	29,3	27,8	118,8	87,7
s	succinato de dietila (butanodiato de dietila)	éster (dietila)	1,79E+04	3,04E+06	0,966	50,0-3000	10,9	33,0	10,5	22,4	26,0	16,2	120,0	86,3
u	acetato de etilfenila	éster (acetato)	2,25E+05	-2,24E+05	1,000	1,1-106	0,3	1,0	25,9	4,2	26,1	7,1	94,3	84,9

Continuação

Nº	Composto ^a	Classe	a	b	R ²	Níveis de concentração (µg L ⁻¹)	LOD (µg L ⁻¹)	LOQ (µg L ⁻¹)	Rep. RSD (%) ^b	Rep. RSD (%) ^c	Precisão interm. RSD (%) ^b	Precisão interm. RSD (%) ^c	Rec. (%) ^b	Rec. (%) ^c
102	dodecanoato de etila	éster (etila)	1,25E+05	-1,36E+06	0,990	4,0-202	0,5	1,6	25,3	18,8	28,2	29,7	119,5	98,6
117	2-furanmetanol	furano	5,33E+02	-2,23E+03	0,926	4,4-89	1,5	4,4	7,0	6,2	14,0	10,7	112,4	112,4
122	2-heptanona	cetona	5,47E+04	1,18E+05	0,989	4,2-425	0,3	1,0	4,7	6,1	22,3	29,4	82,4	79,7
133	2(5H)-furanona	lactona	2,16E+02	1,12E+04	0,975	58,0-1160	12,3	37,1	7,5	14,7	16,7	24,0	86,2	117,6
149	eucaliptol	terpeno	5,62E+03	-1,54E+04	0,980	6,2-625	0,8	2,4	8,2	21,8	19,6	29,3	80,0	85,9
165	α-terpineol	terpeno	1,69E+05	-9,61E+05	0,910	4,4-86	0,4	1,1	11,0	1,2	17,1	12,7	116,3	93,0
174	β-damascenona	terpeno	3,35E+03	-4,18E+04	0,996	4,0-395	0,5	1,7	19,2	3,3	16,5	20,8	75,9	78,3
194	acetato de 2-furanmetanol	furano	1,50E+04	1,34E+05	0,998	5,6-555	0,5	1,4	2,7	2,4	29,4	28,7	79,1	90,1
195	3-mercaptohexanol	sulfurado	6,88E+03	-4,06E+04	0,975	0,7-350	0,2	0,7	2,9	2,0	18,0	26,3	118,6	78,4

^aCompostos numerados conforme as Tabelas 5 e 6.

^bPonto baixo da curva de quantificação

^cPonto alto da curva de quantificação

A **Tabela 8** apresenta a quantificação por GC×GC/TOFMS dos compostos odoríferos apontados pelos julgadores através da GC-O e suas respectivas coeluições resolvidas através da segunda dimensão. Os ácidos, álcoois e ésteres estão em maior concentração na amostra T1B2 e T8B4, sendo que ácido acético (a, vinagre, $>2160 \mu\text{g L}^{-1}$), ácido 3-metil-butanoico (4, queijo, $687,1$ e $546,0 \mu\text{g L}^{-1}$ na T1B2 e T8B4, respectivamente), ácido 2-metil-butanoico (5, queijo, $>690,0$ e $584,0 \mu\text{g L}^{-1}$ na T1B2 e T8B4, respectivamente), ácido hexanoico (c, rançoso, $1689,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1296,9 \mu\text{g L}^{-1}$ na T1B2 e T8B4, respectivamente), 3-metil-1-butanol e 2-metil-1-butanol (g e 23, respectivamente, pungente, $>450,0 \mu\text{g L}^{-1}$), 2,3-butanodiol (h, frutado, $>450,0 \mu\text{g L}^{-1}$), feniletil álcool (l, rosas, $>710,0 \mu\text{g L}^{-1}$) e butanodioato de dietila (s, fedido, $>3000 \mu\text{g L}^{-1}$) são majoritários.

O ácido acético (a), 2,3-butanodiol, (h) feniletil álcool (l) , 3-metil-1-butanol (g) e butanodioato de dietila (s, succinato de dietila) apresentaram concentração acima da faixa de linearidade, ou seja, a concentração estava acima do limite da curva de quantificação. Assim adoto-se a concentração do composto foi um valor maior que a concentração do ponto mais alto da curva para aquele composto. Esses compostos apresentaram grande impacto odorífero por GC-O e o nível de concentração utilizado na quantificação levou a picos que não apresentaram formato gaussiano, característicos de cromatografia não linear. Além disso, a quantidade extraída pode ter ultrapassado a capacidade da fase estacionária.

O 2-metil-1-propanol (f, isobutanol, frutado, $203,6 \mu\text{g L}^{-1}$ e $274,5 \mu\text{g L}^{-1}$ na T1B2 e T8B4, respectivamente) foi o único composto que apresentou maior concentração na T8B4 do que na T1B2. Essa diferença também foi sentida na GC-O, na qual a amostra T8B4 tem maior % de área OSME e I_{max} ($5,14$ e $5,31$ de I_{max} , $3,03$ e $4,66\%$ de área OSME para T1B2 e T8B4, respectivamente) para o composto do que a amostra T1B2. Os demais compostos da **Tabela 8** estão em maior concentração na amostra T1B2 sugerindo que a amostra T1B2 apresentou um perfil mais aromático que a amostra T8B4 por GC×GC assim como foi observado na QDA.

Tabela 8. Compostos odoríferos apontados pelos julgadores através da GC-O e suas respectivas coeluições resolvidas através da GC×GC/TOFMS, descrição de odor reportada na literatura e concentração dos compostos nos vinhos Merlot T1B2 e T8B4 (condições experimentais no item 3.5.5).

# ¹	Nº	Composto ²	Odor GC-O	Odor lit	C (µg L ⁻¹) ³ T1B2	C (µg L ⁻¹) ³ T8B4
Ácidos						
12	a	ácido acético ^c	Vinagre	vinagre ⁱ	>2160,0	>2160,0
	40	1-heptanol ³⁴		verde ^e	8,7 ± 0,5	7,6 ± 0,4
	86	hexanoato de isopentila ^q		frutado ^j	11,0 ± 0,2	nd
	b	ácido butanoico ⁴	queijo, pungente	rançoso ^a	426,3 ± 28,5	395,8 ± 26,9
29	c	ácido hexanoico ^c	pungente,rançoso, cera, desagradável	doce ^a , queijo ^f	1689,5 ± 99,9	1296,9 ± 84,5
	177	(Z)-6,10-dimetil-5,9-undecadien-2-ona [geranil acetona] ¹⁷⁴		verde ^c	6,3 ± 0,4	6,1 ± 0,3
37	d	ácido nonanoico ^d	frutado, floral, doce	verde ^c	17,6 ± 0,9	6,1 ± 0,3
	108	hexanoato de 2-feniletila ¹⁰²		floral ^e	12,0 ± 0,2	8,3 ± 0,4
Álcoois						
1	e	1-propanol ³⁴	frutado, doce, floral, ameixa, gás	frutado ^a	215,1 ± 17,3	150,8 ± 14,0
	60	2-butenal ³⁴		pungente ^b	<4,5	<4,5
	f	2-metil-1-propanol ³⁴	frutado, cítrico, fruta madura, fresco	oleoso, amargo, verde ⁱ	203,6 ± 25,2	274,5 ± 21,9

Continuação

# ¹	Nº	Composto ²	Odor _{GC-O}	Odor _{lit}	C (µg L ⁻¹) ³ T1B2	C (µg L ⁻¹) ³ T8B4
5	g	3-metil-1-butanol ³⁴	pungente, solvente, desagradável	solvente ^a , malte ^c , whiskey ^c	>450,0	>450,0
	23	2-metil-1-butanol ³⁴		malte, vinho, cebola ^c	>450,0	>450,0
	h	2,3-butanodiol ³⁴	frutado, floral	frutado ^c	>450,0	>450,0
18	i	1-octanol ³⁴	frutado, doce	químico, metal ^c	25,1 ± 0,9	8,6 ± 0,5
	158	α-4-trimetil-ciclohexanometanol [α-terpineol dihidro] ¹⁶⁵		erval ^e	5,8 ± 0,3	nd
	j	1-nonanol ^j	mel, jasmin, doce	floral ^j	< 6,1	< 6,1
	k	1-decanol ^j	frutado, floral, doce	doce	< 6,1	<6,1
33	l	feniletil álcool ⁵³	rosas, floral	rosas, mel ^c	>710,0	>710,0
	134	5-butildihidro-2(3H)-furanona ¹³³		nf	97,0 ± 12,3	95,0 ± 11,7
Ésteres						
	m	propanoato de etila ^p	frutado, floral, frutas vermelhas, doce	doce, frutado ^a	6,0 ± 0,8	5,7 ± 0,4
	n	butanoato de etila ^p	frutado, doce	frutado ^a	<5,5	<5,5
	o	acetato de isoamila ⁸⁰	banana, frutado, refrescante, solvente	frutado, banana ^a	76,3 ± 12,7	37,8 ± 8,3
	p	hexanoato de etila ^p	frutado, doce	frutado ^a	26,2 ± 0,9	<5,5

Continuação

# ¹	Nº	Composto ²	Odor _{GC-O}	Odor _{lit}	C (µg L ⁻¹) ³ T1B2	C (µg L ⁻¹) ³ T8B4
		q octanoato de etila ^q		frutado ^c	19,7 ± 0,8	11,2 ± 0,7
11	130	5-metil-2(3H)-furanona ¹³³	frutado, doce, cozido, pungente	doce, vanila ^d	<58,0	nd
	154	1-metil-4-(1-metilethenil)-benzeno [<i>p</i> -cimeneno] ¹⁶⁵		Nf	7,8 ± 0,2	5,6 ± 0,3
		r decanoato de etila ^r	frutado, verde, floral, queimado, doce	frutado, uva ^f	30,8 ± 3,9	27,9 ± 2,7
		s butanedioato de dietila ^s		vinho ⁱ , frutado ^f , suave ^a	>3000,0	>3000,0
24	4	ácido 3-metil-butanoico ⁴	pungente,queijo,desagradável, pano sujo, chulé	queijo ^a	687,1 ± 30,4	546,0 ± 31,8
	5	ácido 2-metil-butanoico ⁴		queijo ^a	>690,0	584,0 ± 28,6
27		t benzenoacetato de etila ^u	floral, rosas, mel	frutado ^c	5,2 ± 0,3	3,0 ± 0,1
	99	formato de 2-feniletila ^u		floral ^e	1,6 ± 0,1	1,4 ± 0,1
		u acetato 2-feniletila ^u		rosas ^c	19,4 ± 1,8	12,6 ± 0,2
28	174	1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il)-2-buten-1-ona [β-damascenona] ¹⁷⁴	rosas, floral, jasmin	maça, rosa ^c	120,6 ± 17,2	40,3 ± 4,1
		v hexanodioato de dietila ^s	floral, frutado, geléia, doce	nf	124,7 ± 8,1	122,5 ± 4,6
34		x tetradecanoato de etila ¹⁰²	doce, caramelo, calda	nf	11,5 ± 0,8	11,1 ± 0,6
	106	hidroxi-butanedioato de dietila ^s		frutado ^a	<50,0	<50,0

Continuação

# ¹	Nº	Composto ²	Odor GC-O	Odor lit	C (µg L ⁻¹) ³ T1B2	C (µg L ⁻¹) ³ T8B4
	w	hexadecanoato de metila ¹⁰²	frutado	nf	56,8 ± 1,9	54,1 ± 2,3
		Cetona				
	y	2,3-butanodiona ¹²²	frutado, doce, frutas vermelhas, fresco	manteiga ^a	5,6 ± 0,3	4,1 ± 0,5
		Terpeno				
	z	carvona ¹⁷⁴	frutado, refrescante/menta, verde	mentolado	16,9 ± 1,3	13,5 ± 2,1
		Sulfurado				
	α	3-(metiltio)-1-propanol ¹⁹⁵		repolho cozido ^a	236,1 ± 20,6	125,2 ± 12,7
	46	(Z)-6-nonen-1-ol ^j		melão ^c	4,9 ± 0,4	4,5 ± 0,3
25	47	2-undecanol ^j	vagem cozida, verde, floral, mato molhado, gás	tangerina ^c	<4,5	nd
	166	3-metil-6-(1-metiletil)-2- ciclohexen-1-ona [isopiperitona] ¹⁷⁴		menta	15,6 ± 0,2	14,0 ± 0,3

¹Coeluições numeradas conforme a Tabela 6. ²Compostos numerados conforme a Tabela 5 e 6. Compostos utilizados para quantificação: 34, 1-hexanol; q, octanoato de etila; 133, 2(5H)-furanone; 165, α-terpineol; c, hexanoic acid; 4, ácido isovalérico; s, succinato de dietila; 195, 3-mercaptopentanol; u, acetato de 2-feniletila; 174, β-damascenone; 53, benzil álcool; 102, dodecanoato de etila; d, ácido nonanoico; p, hexanoato de etila; j, 1-nonanol; r, decanoato de etila; 122, 2-heptanona; 80, acetato de hexila. ³Concentração (µg L⁻¹). Odor da literature: ^aClarke, R J. *Wine Flavour Chemistry*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd; 2004; ^bGiri, A. *Food Chemistry*, 120, 2010, 615-631; ^c<http://www.flavornet.org/> acessado em março, 2016; ^dAdvances in Flavours and Fragrances ^ewww.thegoodscentscompany.com acessado em

março, 2016; ^fPeinado, R. A.. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 2004, 6389–6393; ^gGuth, H. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45, 1997, 3027–3032; ^hBurdock, G.A. Fenaroli's ⁱE.G. García-Carpintero, E. Food Res. Int. 44 (2011) 1549–1560 ^jGürbüz, J.M. J. Agric. Food Chem. 54 (2006) 3990–3996

4.1.2.3. Avaliação das coeluições dos compostos do vinho Merlot

As coeluições estão numeradas de 1 até 39 na **Tabela 6**, sendo que estes números são apresentados entre parênteses logo após o nome do componente que se encontra coeluído com outro. A numeração das coeluições não se encontra em ordem crescente ou decrescente na lista disposta na **Tabela 6** porque as coeluições foram designadas numericamente de acordo com os tempos de retenção em ordem crescente, sendo que os compostos da **Tabela 6** estão listados por classes químicas e não por tempo de retenção.

Foram observadas 39 e 23 coeluições na primeira dimensão (1D), dentre as quais, 37 e 22 foram resolvidas na segunda dimensão (2D), sendo que 13 e 12 delas são de compostos detectados por GC-O com aroma ativo para T1B2 e T8B4, respectivamente. Essas coeluições envolvendo os compostos odoríferos estão listadas na **Tabela 8** juntamente com os odores descritos pelos julgadores e obtidos na literatura. O símbolo “#” antes do número foi utilizado para identificar as coeluições observadas por GC×GC/TOFMS.

O diagrama de cores do vinho T1B2 analisado por HS-SPME-GC×GC/TOFMS (**Figura 10**) demonstra a coeluição (#) 28 do acetato de 2-feniletila (u, aroma floral, RI = 1821, $^1t_R=40,72$ min e $^2t_R = 3,45$ s) com a β -damascenona (174, aroma de rosas, RI=1821, $^1t_R = 40,72$ min e $^2t_R = 4,45$ s)¹³⁹ na 1D (**Figura 10a**). Os relatos da literatura científica mostram que, em alguns casos a separação, provavelmente, não foi atingida e os pesquisadores reportaram a presença de apenas um composto. Klesk et al¹⁴⁰ identificou apenas β -damascenona. Em outros trabalhos, os pesquisadores relatam que a separação entre o acetato de 2-feniletila e a β -damascenona ocorreu, entretanto, os picos cromatográficos correspondentes a esses compostos estavam muito próximos (RI=1803 e 1813; RI =1822 e 1827; $t_R=33,1$ min e 33,3 min para acetato de 2-feniletila e β -damascenona, respectivamente), de forma que, se algum dos analitos está presente em maior quantidade, pode ocorrer sobreposição entre os picos^{19,132,141}. Gurbuz et al¹⁵ relataram a β -damascenona como um dos compostos de aroma intenso para vinhos Merlot da Austrália, analisados por HS-SPME, GC-O e GC/MS. Além disso, a β -damascenona apresentou impacto de aroma em vinhos tintos da Espanha⁹¹ e em vinhos

brancos da Alemanha¹³⁸. No caso dos vinhos Merlot do presente trabalho, verificou-se que foi necessária a separação na 2D para que os dois compostos fossem identificados.

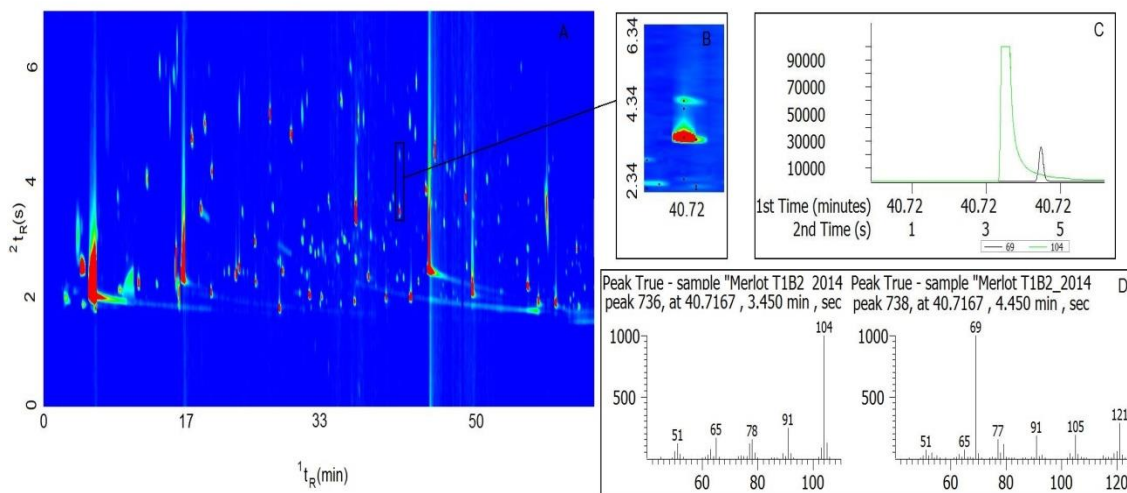


Figura 10. Separação dos compostos voláteis do *headspace* de vinho Merlot. (A) Diagrama de cores obtido por GC×GC/TOFMS. O gradiente de cores reflete a intensidade do sinal, sendo que o azul representa os sinais mais baixos e o vermelho os mais intensos. Alguns compostos voláteis não são visíveis nesse cromatograma devido à intensidade maior de alguns ésteres e álcoois. As condições cromatográficas estão descritas no item 3.5.5. (B) A região expandida do diagrama de cores apresenta em detalhes a coeluição de dois picos na ¹D. (C) Separação de acetato de 2-feniletila (linha verde) e β-damascenona (linha preta) pela ²D. (D) Deconvolução espectral para acetato de 2-feniletila (*m/z* 104, floral) e β-damascenona (*m/z* 69, rosas). Esses compostos correspondem aos números/letras “u” e 174, respectivamente, na **Tabela 6**.

Das 13 coeluições envolvendo compostos aroma-ativos verificados através da GC-O, sete (#1, #18, #27, #28, #33, #34, #37) resultaram em regiões de aroma que contribuíram positivamente para a qualidade do vinho, cinco (#5, #12, #24, #25, #29) com efeito negativo e uma com odor misto (#11). A coeluição #22 (decanoato de etila [r] e ácido butanoico [b]) foi uma coeluição parcial na primeira dimensão cromatográfica e pode ser separada pela olfatometria e pela segunda dimensão cromatográfica nestas amostras. Cinco coeluições (#1, #12, #18, #24, #25) apresentam descritores de aroma com possível efeito sinérgicos e/ou antagônicos (**Tabela 8**). A

região odorífera analisada por GC-O pode conter dois ou mais compostos que combinados tem a capacidade de gerar uma percepção sensorial diferente daquela percebida quando analisado cada composto individualmente. Quando a substância aumenta ou potencializa o efeito da outra chama-se efeito sinérgico e quando a substância atenua, reduz ou mesmo neutraliza o efeito da outra chama-se efeito antagônico.^{142,143} Naudé et al.¹⁴⁴ estudaram o efeito sinérgico de alguns compostos encontrados no vinho de Pinotage da África do Sul. O odor descrito para uma das frações de efluente cromatográfico foi o grão de café torrado sendo que foram identificados dois compostos (furfural e 2-furanmetanol) nesta fração cromatográfica quando GC×GC/TOFMS foi usado e o odor de cada composto foi descrito como doce/amêndoa para furfural e salgado/queimado/éter para 2-furanometanol.

A coeluição número (#) 24: butanodioato de dietila (s, $^1t_R = 35,70$ min; $^2t_R = 3,38$ s) que segundo a literatura apresenta aroma frutado¹³⁹ e ácido 3-metil-butanoico (4, $^1t_R = 35,58$ min; $^2t_R = 1,87$ s) que apresenta aroma de queijo⁵² possivelmente é um exemplo de efeito antagônico. Essa região de impacto odorífero nos vinhos Merlot da Campanha Gaúcha foi identificada como sendo do butanodioato de dietila através dos dados de GC/MS e GC-O, no entanto a partir dos resultados de GC×GC/TOFMS pode-se dizer que o odor pungente corresponde ao ácido 3-metil-butanoico. O butanodioato de dietila ($>3000 \mu\text{g L}^{-1}$) apresentou maior concentração que o ácido 3-metil-butanoico ($687,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $546,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para T1B2 e T8B4, respectivamente) nas amostras de vinho e a sua área cromatográfica ocultou o pico do ácido 3-metil-butanoico na GC/MS. Este éster apresentou odor fermentado/floral, pungente em vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon¹⁵ e Shiraz¹⁴⁵ da Austrália, sendo que o ácido 3-metil-butanoico não foi detectado por GC-O. Wang et al.¹⁴⁶ reportaram a separação/identificação através da GC-O desses dois compostos em vinhos australianos rosé (Cabernet Sauvignon e de Shiraz): ácido 3-metil-butanoico (odor de queijo) e butanodioato de dietila (aroma de vinho, frutado, suave), sendo que o compostos de maior impacto odorífero foi o ácido.

Outro exemplo de coeluição, cujos compostos apresentam descrição antagônica de aroma refere-se a coeluição #25: (Z)-6-nonen-1-ol [46, $^1t_R = 37,22$ min; $^2t_R = 2,71$ s (melão)], 2-undecanol [47, $^1t_R = 37,22$ min; $^2t_R = 3,29$ s (tangerina)] e 3-(metiltio)-1-propanol [α , $^1t_R = 37,22$ min; $^2t_R = 2,30$ s (repolho cozido)], que foi descrita como vagem cozida ou verde, quando analisada por GC-O. O composto sulfurado foi aquele que teve maior influência no impacto odorífero nos vinhos Merlot da Campanha Gaúcha, de acordo com a GC-O. A concentração do 3-(metiltio)-1-propanol foi $236,1$ e $125,2 \mu\text{g L}^{-1}$

¹ para T1B2 e T8B4, respectivamente, para os demais compostos a concentração foi inferior a $5,9 \mu\text{g L}^{-1}$ para T1B2 e T8B4 (**Tabela 8**). O 3-(metiltio)-1-propanol apresentou contribuição para o aroma de vinhos Scheurebe e Gewurztraminer da Alemanha¹³⁸ e foi relatado com odor de vegetal cozido em vinhos produzidos com uvas da variedade Moravia Agria da Espanha⁹¹.

Os resultados mostram a importância do uso combinado da olfatometria e GC×GC para uma identificação correta de alguns compostos que influenciam no aroma do vinho e que coeluem quando determinados através da GC monodimensional. Essas duas técnicas foram usadas por Chin et al.⁹⁶ para análise de vinho Shiraz. Entretanto, apenas algumas frações dos compostos separados através da GC×GC foram submetidas à olfatometria. Das sete frações avaliadas por Chin et al., três (3) apresentaram coeluições: 1) ácido acético [odor de vinagre, RI = 1421], 3-octenol [odor de terra, RI = 1421], octanoato de etila [odor frutado, RI = 1425], 2) ácido 2-metil butanoico [odor de queijo e suor, RI = 1636], ácido 3-metil butanoico [odor de queijo e suor, RI = 1636], 3) ácido hexanoico (odor de suor, RI = 1819) e β -damascenona (odor floral, RI = 1819). A coeluição de ácido 3-metil butanoico (4) com ácido 2-metil butanoico (5) foi uma das 39 coeluições observada no vinho Merlot da Campanha Gaúcha avaliado nesse estudo. De acordo com a **Tabela 8**, verifica-se que estes dois ácidos coeluem com o butanodioato de dietila apresentaram impacto odorífero significativo nos vinhos Merlot. O ácido acético (#12), a β -damascenona (#28) e o ácido hexanoico (#29) também apresentaram impacto odorífero nos vinhos Merlot e coeluem com outros compostos conforme a **Tabela 8**.

4.1.3. Influência do manejo fitotécnico no perfil volátil e sensorial do vinho Merlot

O manejo fitotécnico que envolve carga de gemas por planta e número de folhas por planta foi discutido nesse item considerando o perfil volátil e sensorial dos vinhos Merlot da Campanha Gaúcha obtido a partir da combinação das técnicas cromatográficas (GC-O, GC/MS e GC×GC/TOFMS), análises estatísticas (razão de Fisher e PCA) e da QDA.

A razão de Fisher foi calculada a partir dos 220 compostos voláteis determinados por GC×GC/TOFMS para avaliação dos tratamentos (T1 a T10) feitos durante o cultivo das uvas Merlot (**Tabela 6**). Quanto maior o valor da razão de Fisher, maior é a contribuição que um dado composto volátil exerce para a diferenciação dos

tratamentos e os valores para cada composto estão apresentados na **Tabela 6**. Os 24 compostos que apresentaram os maiores valores de razão de Fisher foram utilizados na PCA, conforme definido no item 3.7. Esses compostos estão apresentados a seguir, em ordem decrescente de razão de Fisher (letras e números entre parênteses, logo após cada nome de composto e indicam o posicionamento destes voláteis nas **Tabelas 5, 6** e nas **Figuras 8, 9 e 11**): 1-propanol (e), 3-metiltio-1-propanol (α), ácido hexanoico (c), 1-hexanol (34), 2,3-butanodiol (h), acetato de 2-feniletila (u), 3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-propenal (70), hexanodioato de dietila (v), ácido octanoico (10), acetato de etila (73), octanoato de etila (q), lactato de isoamila (90), hexanoato de etila (p), ácido dodecanoico (15), β -damascenona (174), benzenoacetaldeído (67), sabinol (173), *p*-cimenol (152), α -terpineol (165), hexadecanal (71), linalol (157), eucaliptol (149), benzil álcool (53) e 2,3,5-trimetil furano (111).

Os componentes principais (PC) foram determinados através da regra de Kaiser, que seleciona os PC com autovalores (*eigenvalues*) maiores do que um¹⁴⁷. Três PC com autovalores maiores do que 1 explicaram 85,77% da variação da composição volátil existente entre as amostras de vinho. A **Tabela 9** mostra autovalores, variância cumulativa e pesos (ou coeficientes, *loadings*) de cada variável no componente principal selecionado. As variáveis da PC, cujos pesos (ou coeficientes) apresentaram valores mais elevados são as que mais contribuíram para explicar os PC e estão marcadas em negrito. A proximidade entre os vinhos produzidos com uvas cultivadas segundo os mesmos manejos fitotécnicos (carga de gemas por planta e número de folhas por ramo), porém provenientes de plantas cultivadas em solos distintos (B2 e B4) pode ser observada na **Figura 11**. Nesse sentido, constatou-se que as diferenças entre os manejos fitotécnicos se sobressaíram em relação a tipo de solo, de forma semelhante ao que foi observado no PCA que tratou dos resultados da análise sensorial (QDA). Por exemplo, o vinho T1B2 (20 gemas por planta; solo argiloso) encontra-se no mesmo quadrante da PCA da amostra T1B4 (20 gemas por planta; solo arenoso) e T2B2 (30 gemas por planta; solo argiloso) encontra-se em um quadrante diferente de T1B2, mas no mesmo quadrante da T2B4 (30 gemas por planta; solo arenoso).

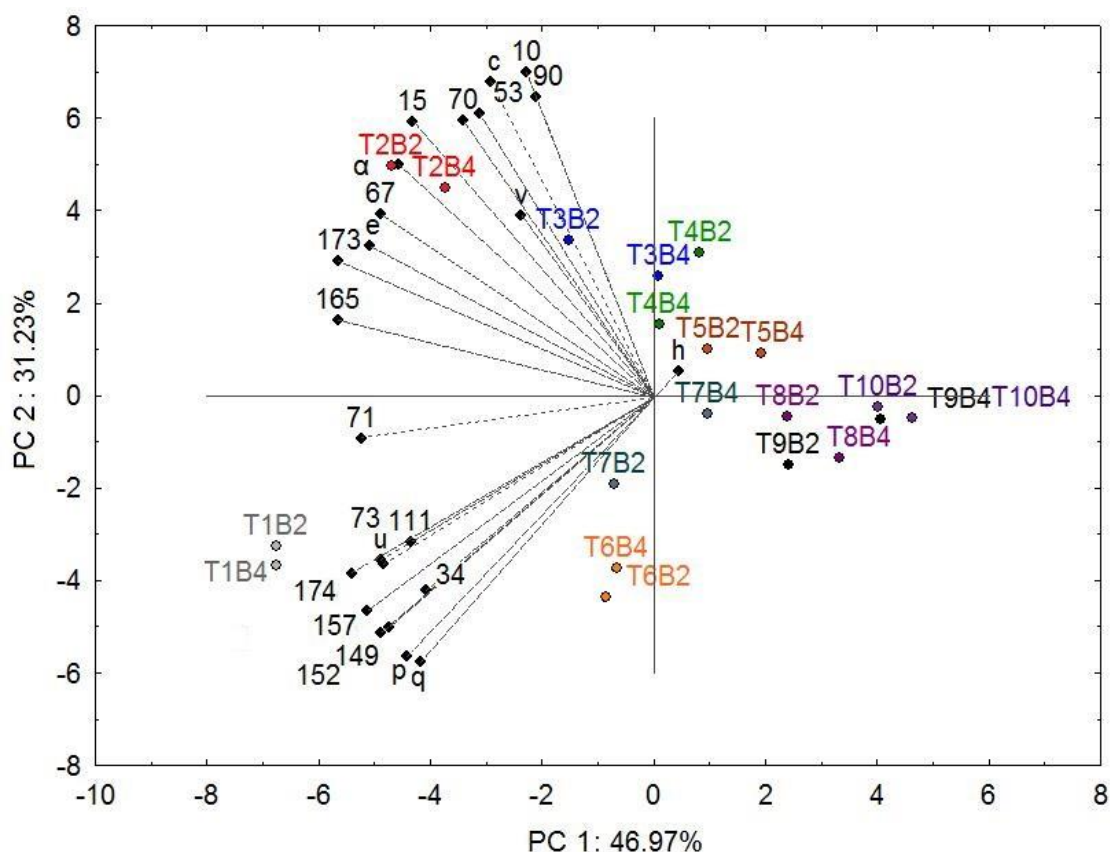


Figura 11. Análise dos componentes principais (PCA) feita a partir das áreas cromatográficas centralizadas dos 24 compostos voláteis com maior razão de Fisher, determinados através da análise por GC×GC dos vinhos Merlot produzidos com uvas provenientes de diferentes manejos fitotécnicos (item 3.1). Os números que constam na PCA correspondem à numeração dos compostos apresentada na **Tabela 3**. Tn indica o tratamento de acordo com a **Figura 3**, sendo “n” o número do tratamento e Bn indica o bloco, sendo “n” o número do bloco.

Tabela 9. Autovalores, porcentagem da variância cumulativa e pesos obtidos na análise de componentes principais dos 24 compostos voláteis presentes no vinho Merlot, que apresentaram maior razão de Fisher (condições experimentais no item 3.5.5). As variáveis com pesos mais elevados são as que mais contribuíram para explicar esse componente principal específico (em negrito) e foram quantificadas para as 20 amostras (T1 a T10 para bloco 2 e 4), sendo C é a concentração em µg L⁻¹.

Nº	Autovalores % cumulativa	PC1	PC2	PC3	C (µg L ⁻¹) ± DP																			
		11.27	7.49	1.82	T1B2	T1B4	T2B2	T2B4	T3B2	T3B4	T4B2	T4B4	T5B2	T5B4	T6B2	T6B4	T7B2	T7B4	T8B2	T8B4	T9B2	T9B4	T10B2	T10B4
165	α-terpineol	-0,8964	0,2012	-0,0541	7,2	7,2	7,4	7,2	6,8	6,8	6,4	6,8	6,6	6,6	6,6	6,7	6,5	6,8	6,6	6,5	6,6	6,5	6,2	6,2
					± 0.8	± 0.7	± 0.7	± 0.9	± 0.5	± 0.4	± 0.5	± 0.3	± 0.4	± 0.6	± 0.5	± 0.5	± 0.4	± 0.4	± 0.5	± 0.4	± 0.5	± 0.3	± 0.4	± 0.4
173	sabinol	-0,8951	0,3515	0,0160	6,4	6,4	6,5	6,5	6,2	6,3	6,2	6,3	6,2	6,2	6,1	6,2	6,2	6,2	6,1	6,0	6,1	6,0	6,0	6,0
					± 0.7	± 0.7	± 0.7	± 0.7	± 0.7	± 0.7	± 0.8	± 0.7	± 0.7	± 0.5	± 0.7	± 0.7	± 0.6	± 0.7	± 0.7	± 0.7	± 0.8	± 0.7	± 0.7	± 0.8
174	β-damascenona	-0,8583	-0,4494	-0,0750	120,6	128,9	88,2	52,7	45,0	24,7	18,1	44,5	44,2	31,1	77,8	81,9	69,7	58,2	43,6	40,3	40,2	25,1	19,5	19,4
					± 17.2	± 22.2	± 8.2	± 6.5	± 4.6	± 3.2	± 3.6	± 4.9	± 3.8	± 3.9	± 6.2	± 7.5	± 4.6	± 4.7	± 4.3	± 4.1	± 5.2	± 3.9	± 4.7	± 3.2
71	hexadecanal	-0,8291	-0,1026	0,2815	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5
157	linalol	-0,8137	-0,5452	-0,1099	7,0	7,1	6,1	6,2	6,2	5,9	5,8	6,0	6,0	5,8	6,4	6,4	6,5	6,2	6,0	6,0	6,1	5,8	5,8	5,8
					± 0.5	± 0.7	± 0.4	± 0.4	± 0.5	± 0.3	± 0.5	± 0.4	± 0.4	± 0.5	± 0.6	± 0.4	± 0.4	± 0.4	± 0.3	± 0.4	± 0.6	± 0.3	± 0.4	± 0.5
e	1-propanol	-0,8083	0,3918	0,1352	215,1	217,4	236,2	222,6	237,9	197,4	194,5	180,9	202,2	196,1	189,0	175,5	159,4	152,4	159,0	150,8	162,1	123,3	134,4	126,4
					± 17.3	± 18.6	± 28.2	± 33.5	± 31.6	± 13.2	± 16.6	± 14.3	± 16.8	± 23.6	± 16.1	± 15.5	± 12.6	± 9.7	± 11.3	± 14.0	± 9.8	± 13.7	± 19.0	± 14.7
u	acetato de feniletila	-0,7766	-0,4153	-0,0167	19,4	19,2	11,1	16,2	13,6	11,3	13,1	14,2	12,6	10,8	17,3	18,2	15,1	13,6	11,9	12,6	11,7	8,8	8,1	7,3
					± 1.8	± 1.1	± 0.7	± 0.9	± 0.4	± 0.4	± 0.3	± 0.4	± 0.2	± 0.5	± 0.7	± 0.9	± 0.3	± 0.7	± 0.5	± 0.2	± 0.6	± 0.6	± 0.1	± 0.3
149	eucaliptol	-0,7761	-0,6033	0,0005	95,1	103,5	36,4	12,4	8,0	< 6,25	< 6,25	< 6,25	< 6,25	< 6,25	58,5	53,5	47,0	20,0	8,2	7,6	10,0	< 6,25	< 6,25	< 6,25
					± 9.7	± 7.7	± 1.3	± 0.9	± 0.6						± 0.9	± 1.5	± 0.4	± 1.1	± 0.8	± 0.2	± 0.7			
67	benzenoacetaldeído	-0,7743	0,4728	0,3370	188,7	177,0	177,5	185,1	177,5	169,5	162,1	165,9	156,3	147,5	114,0	112,8	104,3	108,4	99,5	91,9	91,5	101,7	86,6	85,3
					± 19.8	± 12.5	± 20.1	± 14.8	± 17.1	± 12.5	± 10.8	± 10.5	± 9.4	± 9.9	± 11.5	± 9.5	± 8.7	± 9.4	± 9.5	± 8.7	± 8.5	± 9.8	± 8.4	± 6.4

Continuação																								
Nº	Autovalores % cumulativa	PC1	PC2	PC3	C (µg L ⁻¹) ± DP																			
		11.27	7.49	1.82	T1B2	T1B4	T2B2	T2B4	T3B2	T3B4	T4B2	T4B4	T5B2	T5B4	T6B2	T6B4	T7B2	T7B4	T8B2	T8B4	T9B2	T9B4	T10B2	T10B4
73	acetato de etila	-0,7674	-0,4270	-0,2418	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0	> 110,0
152	p-cimeno	-0,7507	-0,5891	0,1122	39,9 ± 3.8	34,7 ± 2.8	19,3 ± 1.7	8,3 ± 0.9	7,2 ± 0.3	7,7 ± 0.6	7,4 ± 0.5	7,7 ± 0.4	7,7 ± 0.4	7,0 ± 0.5	33,0 ± 1.6	21,3 ± 1.8	17,6 ± 0.8	9,4 ± 0.7	7,1 ± 0.5	7,0 ± 0.4	8,0 ± 0.5	6,8 ± 0.6	6,5 ± 0.5	6,5 ± 0.4
α	3-metiltio-1-propanol	-0,7251	0,6003	0,1770	236,1 ± 20.6	226,0 ± 18.7	258,3 ± 13.2	274,3 ± 18.9	250,3 ± 12.2	221,9 ± 10.4	233,9 ± 15.5	218,2 ± 17.3	189,1 ± 15.4	218,6 ± 14.6	160,8 ± 16.5	173,0 ± 11.9	178,1 ± 10.4	182,1 ± 9.4	162,7 ± 13.5	125,2 ± 12.7	131,5 ± 14.5	162,5 ± 14.9	161,6 ± 9.4	137,7 ± 11.4
p	hexanoato de etila	-0,6997	-0,6645	0,0387	26,2 ± 0.9	36,3 ± 0.8	7,9 ± 0.5	<5,5	<5,5	<5,5	<5,5	<5,5	<5,5	<5,5	25,1 ± 1.5	18,7 ± 1.2	14,7 ± 0.4	6,6 ± 0.9	<5,5	<5,5	<5,5	<5,5	<5,5	<5,5
111	2,3,5-trimetil furano	-0,6899	-0,3712	0,2926	102,2 ± 13.2	93,6 ± 11.8	15,4 ± 1.7	15,6 ± 0.9	6,0 ± 0.3	6,0 ± 0.2	16,0 ± 0.5	6,0 ± 0.8	21,1 ± 1.4	6,0 ± 0.5	6,0 ± 1.0	6,0 ± 0.8	6,0 ± 0.7	6,0 ± 0.7	6,0 ± 0.5	6,0 ± 0.4	33,2 ± 1.5	6,0 ± 0.09	6,0 ± 0.5	6,0 ± 0.8
34	1-hexanol	-0,6484	-0,4936	-0,4313	435,4 ± 30.9	436,4 ± 48.7	315,7 ± 19.2	406,0 ± 25.9	331,2 ± 22.8	301,2 ± 20.4	227,7 ± 15.8	273,6 ± 19.6	294,6 ± 12.4	234,4 ± 17.6	393,3 ± 16.2	413,7 ± 21.3	410,9 ± 25.4	378,5 ± 19.7	328,7 ± 15.5	333,4 ± 18.5	352,1 ± 17.9	251,6 ± 13.8	303,7 ± 19.4	237,8 ± 17.4
10	ácido octanoico	-0,3624	0,8377	-0,2675	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0
c	ácido hexanoico	-0,4658	0,8124	-0,0161	1689,5 ± 99.9	1702,4 ± 88.5	> 2160,0	> 2160,0	2157,3 ± 102.8	1847,0 ± 90.9	> 2160,0	2039,7 ± 113.6	1639,0 ± 97.4	1410,3 ± 77.6	1281,7 ± 71.2	660,5 ± 39.3	1525,8 ± 95.4	1764,3 ± 99.7	1570,7 ± 85.5	1296,9 ± 84.5	1278,8 ± 72.9	1303,7 ± 75.8	1504,8 ± 89.4	1336,0 ± 78.4
90	lactato de isoamila	-0,3353	0,7746	-0,0898	8,2 ± 0.2	11,1 ± 0.8	28,4 ± 0.7	27,4 ± 0.9	29,1 ± 1.3	25,9 ± 1.2	23,0 ± 1.5	5,9 ± 0.8	22,1 ± 1.4	6,0 ± 0.5	< 5,5	< 5,5	14,4 ± 0.7	5,7 ± 0.2	8,7 ± 0.5	< 5,5	8,4 ± 0.5	< 5,5	14,8 ± 0.5	8,5 ± 0.4
53	benzil álcool	-0,4953	0,7319	0,2088	48,5 ± 3.2	48,6 ± 2.7	121,5 ± 37.9	70,9 ± 11.9	62,2 ± 8.3	72,9 ± 6.8	83,2 ± 10.7	70,4 ± 6.6	61,2 ± 5.2	62,2 ± 7.1	27,0 ± 1.8	40,7 ± 3.8	35,4 ± 2.4	41,3 ± 2.6	20,1 ± 1.5	22,4 ± 0.9	21,2 ± 1.0	24,3 ± 0.9	44,5 ± 1.5	35,2 ± 1.1
70	3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-propenal	-0,5414	0,7120	-0,1285	< 4,5	< 4,5	8,6	8,7	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5
15	ácido dodecanoico	-0,6873	0,7118	-0,0030	12,7 ± 0.7	12,6 ± 0.8	19,9 ± 0.5	16,9 ± 0.9	14,8 ± 0.3	12,6 ± 0.6	12,9 ± 0.5	12,2 ± 0.8	10,4 ± 0.9	9,6 ± 0.5	6,3 ± 0.4	6,9 ± 0.5	8,9 ± 0.7	9,4 ± 0.8	8,2 ± 0.5	7,9 ± 0.4	7,1 ± 0.5	6,6 ± 0.7	6,8 ± 0.5	7,4 ± 0.8

Continuação

		PC1	PC2	PC3	C (µg L ⁻¹) ± DP																			
Nº	Autovalores	11.27	7.49	1.82	T1B2	T1B4	T2B2	T2B4	T3B2	T3B4	T4B2	T4B4	T5B2	T5B4	T6B2	T6B4	T7B2	T7B4	T8B2	T8B4	T9B2	T9B4	T10B2	T10B4
	% cumulativa	46.97	78.19	85.78																				
q	octanoato de etila	-0,6633	-0,6762	0,0246	19,7 ± 0.8	22,7 ± 0.9	12,9 ± 0.6	12,2 ± 0.6	11,5 ± 0.4	11,3 ± 0.4	11,1 ± 0.5	11,5 ± 0.7	11,1 ± 0.4	10,9 ± 0.6	23,2 ± 0.9	17,8 ± 0.8	16,5 ± 0.9	12,8 ± 0.7	11,2 ± 0.7	10,9 ± 0.6	11,4 ± 0.5	10,9 ± 0.9	10,8 ± 0.7	10,6 ± 0.8
h	2,3-butanodiol	0,0691	0,0708	0,8244	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0
v	hexanodioato de dietila	-0,3772	0,4708	-0,6257	76,6	< 50,0	364,9	613,3	552,6	337,5	71,3	< 50,0	< 50,0	< 50,0	< 50,0	< 50,0	567,5	326,2	< 50,0	< 50,0	157,9	< 50,0	< 50,0	174,4

*Compostos numerados conforme a Tabela 5 e 6. Compostos positivamente identificados foram quantificados pelo próprio padrão e os demais pela classe: 1-hexanol quantificou 1-propanol; 2,3-butanodiol; hexadecanal e 3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-propenal; benzil álcool quantificou benzenoaldeído; 3-mercaptohexanol quantificou 3-metiltio-1-propanol; 2-furanmetanol quantificou 2,3,5-trimetil furano; hexanoato de etila quantificou acetato de etila e lactato de isoamila; succinato de dietila quantificou hexanodioato de dietila; α-terpineol quantificou sabinol; linalol e *p*-cimeno.

A discussão desta PCA objetiva verificar os compostos voláteis que mais influenciaram em cada um dos tratamentos fitotécnicos (carga de gemas por planta, número de folhas por ramo, amarração dos ramos e irrigação mecânica).

O primeiro fator explica 46,97% da variabilidade dos dados e foi correlacionado com 15 dos 24 compostos voláteis discriminados nesse experimento de vinhos Merlot. As variáveis associadas com a PC1 permitiram a diferenciação das amostras T1 e T2 dos demais vinhos e incluem α -terpineol (165), sabinol (173), β -damascenona (174), hexadecanal (71), linalol (157), 1-propanol (e), acetato de 2-feniletila (u), eucaliptol (149), benzenoacetaldeído (67), acetato de etila (73), *p*-cimeno (152), 3-metiltio-1-propanol (α), hexanoato de etila (p), 2,3,5-trimetil furano (111) e 1-hexanol (34) (**Tabela 9**). Essas variáveis têm pesos maiores para PC1 conforme apresentado em negrito na **Tabela 9**. Quatro desses compostos foram detectados por GC-O, sendo que três [1-propanol (e), acetato de 2-feniletila (u), hexanoato de etila (p)] contribuíram positivamente e apenas o 3-metiltio-1-propanol (α) pode exercer efeito negativo sobre o aroma do vinho⁵². Acetato de 2-feniletila (19,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T1 e média de 11,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os demais, **Tabela 9**) e hexanoato de etila (31,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T1 e média de 8,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os demais, **Tabela 9**) estão em maior concentração no vinho T1. Os álcoois 1-propanol (229,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T2 e média de 176,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os demais, **Tabela 9**) e 3-metiltio-1-propanol (266,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T2 e média de 187,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os demais, **Tabela 9**) estão em maior concentração no vinho T2. Três (1-propanol (e), acetato de 2-feniletila (u), 3-metiltio-1-propanol (α)) dos quatro compostos aroma-ativos, apresentaram coeluição com outros compostos (2-propanol (60), β -damascenona (174), (z)-6-nonen-1-ol (46), respectivamente), de acordo com a **Tabela 8**. Portanto, a GC \times GC possibilitou a separação e correta quantificação destes três compostos odoríferos que estão associados à PC1.

As variáveis associadas com a PC2, incluindo ácido octanoico (10), ácido hexanoico (c), lactato de isoamila (90), benzil álcool (53), 3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-propenal (70), ácido dodecanoico (15) e octanoato de etila (q) diferenciaram o vinho T1 do vinho T2. Os ácidos hexanoico (c), octanoico (10) e dodecanoico (15) apresentam contribuição negativa para o aroma do vinho pela literatura^{52,148}. Além disso, o ácido hexanoico (>2160,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T2 e média de 1564,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os demais, **Tabela 9**) está em maior concentração na T2 e foi detectado por GC-O com odor pungente. Por outro lado, o octanoato de etila

(21,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T1 e média de 12,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os demais, **Tabela 9**) que contribuiu positivamente para o aroma, foi detectado por GC-O como composto de aroma frutado (**Tabela 9**)^{52,139}. Cabe salientar que o ácido hexanoico e o octanoato de etila coeluíram com outros compostos na primeira dimensão da GC×GC (geranil acetona (177) e 5-metil-2(3)-furanona (130), respectivamente), conforme apresentado na **Tabela 8**.

O fato do vinho proveniente do T2 estar associado na PCA (Figura 11) com compostos que se destacam pela contribuição negativa para o aroma pode ser explicado pelo menor número de folhas por ramo (6 folhas) em relação aos demais tratamentos, que apresentam mesmo número de gemas (30) (T3-10 folhas, T4-15 folhas, T5-20 folhas, **Figura 3**), o que pode ter prejudicado o desenvolvimento do ramo. O ramo do T2, provavelmente, não dispõe de uma superfície foliar mínima para suprir a demanda de fotoassimilados (carboidratos sintetizados a partir da fotossíntese que ocorre nas folhas das plantas) para o desenvolvimento adequado dos cachos e, conseqüentemente, para que se atinja a maturação plena das uvas. De acordo com a **Tabela 9**, os dados de produção de uvas por planta para tratamentos com mesmo número de gemas e diferente número de folhas por ramo, aparentemente, demonstram uma tendência de que tratamentos com maior número de folhas (T4 e T5) apresentam maior produção de uva, contudo não há diferença significativa entre os tratamentos através da análise estatística (ANOVA, Tukey, nível de significância 5%), **Tabela 10**.

Tabela 10. Produção de uvas por planta para tratamentos com mesma carga de gemas e diferente número de folhas por ramo na safra de 2014 (ANOVA, Tukey, nível de significância 5%).

Tratamento	Nº de folhas por ramo	Uvas por planta (Kg)*	RSD (%)
T2	6	2,50 ^a	16,40
T3	10	2,70 ^a	20,74
T4	15	3,10 ^a	12,58
T5	20	2,85 ^a	17,19

*Médias com letra em comum não diferem entre si segundo o teste de médias de Tukey ($p < 0.05$)

O vinho de T1 (menor carga de gemas entre os tratamentos, 20 gemas por planta, **Figura 3**) apresentou as melhores características sensoriais e de perfil volátil evidenciadas através da QDA e GC×GC em relação aos demais tratamentos relacionados ao número de gemas). Este resultado não era esperado, visto que o normal

seria a redução no vigor vegetativo e favorecimento do desenvolvimento dos cachos de uva com o aumento na carga de gemas por planta (T4, T7, T8, T9 e T10). No entanto, a redução na carga de gemas por planta (T1) favoreceu o desenvolvimento dos cachos de uva⁹.

Contudo, dos tratamentos com maior carga de gemas e mesmo número de folhas [T4 (30 gemas), T7 (40 gemas), T8 (40 gemas), T9 (60 gemas), T10 (30 gemas), todos com 15 folhas por ramo], o T8 foi o que apresentou maior intensidade dos atributos que incrementam a qualidade do vinho (intensidade de cor e tonalidade vermelho-púrpura) visualizados através da QDA, **Figura 7**. Entretanto, as características sensoriais positivas do vinho de T8 dizem respeito à aparência e não ao aroma (**Figura 7**). Os resultados da GC×GC condizem com o que foi observado na análise sensorial, pois evidenciaram maior concentração de compostos que contribuíram positivamente para o aroma no vinho proveniente de T1 e menor no de T8, obtidos com uvas cultivadas em ambos blocos (2 e 4) (acetato de 2-feniletila, rosas, u: 19,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T1B2, 19,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T1B4, 11,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T8B2 e 12,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T8B4; hexanoato de etila, frutado, p: 26,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T1B2, 36,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T1B4, < 5,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T8B2 e T8B4; octanoato de etila, frutado, y, q: 19,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T1B2, 22,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T1B4, 11,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T8B2 e 10,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para T8B4), **Tabela 9**. Sendo assim, sugere-se que o T1 favoreceu a qualidade do vinho nessa safra.

Estudos sobre manejo do dossel (poda das folhas ou desfolhamento no período da floração ou da frutificação) têm sido associados à melhoria da qualidade da uva e do vinho, uma vez que esses manejos influenciam no microclima do dossel, favorecendo o desenvolvimento dos cachos de uva, pois aumentam a exposição da planta à luz solar e podem diminuir a incidência de doenças em função da menor umidade na região dos cachos^{149–152}. A literatura não apresenta investigação sobre o manejo do dossel avaliando o nº de gemas por planta e a composição volátil. Porém, estudos sobre a influência da poda das folhas sobre composição volátil foram apresentados para vinhos Merlot da Serra Gaúcha²², Pinot Noir da região de Oregon, EUA⁵¹ e Tempranillo da Espanha⁵⁰.

No estudo realizado por Miele et al., o efeito do manejo do dossel (poda das folhas) sobre a composição do vinho Merlot da Serra Gaúcha não foi abrangente quanto à composição volátil, pois foram quantificados apenas um éster (acetato de etila) e cinco (5) álcoois (metanol, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol)²². O 3-metil-1-butanol e 2-metil-1-propanol apresentaram maiores

concentrações nos vinhos produzidos com uvas de videiras desfolhadas, conforme reportado por Miele et al.²² No entanto, esses compostos não foram discriminados pela razão de Fisher no presente estudo dos vinhos Merlot da Campanha.

Feng et al.⁵¹ observaram que a redução da área foliar da videira aumentou a concentração de compostos voláteis que podem influenciar positivamente no aroma, como por exemplo, linalol (aroma floral) e β -damascenona (aroma de rosas). Vilanova et al.⁵⁰ estudaram o desfolhamento precoce da videira realizado no período da floração (o desfolhamento clássico ocorre no período da frutificação) e observaram uma redução significativa de compostos C6 (aroma herbáceo) que podem ter sido esterificados e verificaram aumento nas concentrações de acetatos (aroma floral e frutado). Além disso, a presença de o octanoato de etila, acetato de 2-feniletila, acetato de 3-metilbutila e ácido hexanoico, que apresentam descritores principalmente frutados e floral, mostraram níveis mais elevados após os tratamentos de desfolhamento precoce em comparação com os vinhos elaborados com uvas de videiras não desfolhadas.

No presente estudo do vinho Merlot, a β -damascenona (174 na **Tabela 6** coeluiu com acetato de 2-feniletila, u, conforme **Tabela 8** e **Figuras 10 e 11**), o octanoato de etila (q, na **Figura 11** e **Tabela 6**) e o ácido hexanoico (c, na **Figura 11** e na **Tabela 6**) também foram compostos importantes para a avaliação da qualidade do aroma dos vinhos em relação ao manejo fitotécnico das videiras que os originaram. No caso do acetato de 2-feniletila, octanoato de etila e da β -damascenona, todos contribuem positivamente para o aroma do vinho, conforme discutido anteriormente, no item 4.1.2.3 A β -damascenona, o octanoato de etila e o acetato de 2-feniletila apresentaram níveis mais elevados para tratamento com menor carga de gemas por planta (T1, 20 gemas) do que para tratamentos com maior carga de gemas por planta (T4, T7, T8, T9 e T10), **Tabela 9**. Esse resultado pode ser visto na PCA dos compostos voláteis (**Figura 11**) e na PCA da análise sensorial (**Figura 7**), nas quais os compostos e atributos positivos estão relacionados com o vinho T1. O ácido hexanoico que contribue negativamente para o aroma tem aumento na concentração com a redução de 20 (T5) para 6 (T2) folhas por ramo, **Tabela 9**.

A **Figura 12** apresenta os resultados da QDA, considerando-se apenas os vinhos provenientes dos tratamentos com mesma carga de gemas e diferente número de folhas. Pode-se verificar que o vinho T2 (6 folhas/ramo) apresenta maiores notas para atributos de aroma indesejáveis, brilho e menores para intensidade de aroma, tonalidade vermelho-púrpura, intensidade de cor, harmonia olfato-gustativa e corpo que os demais

tratamentos, confirmando o que foi dito no parágrafo anterior sobre este tratamento. Os atributos de cor e sabor não estão diretamente relacionados aos compostos voláteis e por isso não serão detalhados nesse item.

Os resultados de GC×GC revelaram que os vinhos T4 (30 gemas/planta e 15 folhas/ramo) e T5 (30 gemas/planta e 20 folhas/ramo) apresentam menor concentração de 3-metiltio-1-propanol ($266,3 \mu\text{g L}^{-1}$, $236,1 \mu\text{g L}^{-1}$, $226,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $203,9 \mu\text{g L}^{-1}$ para T2, T3, T4 e T5, respectivamente), composto que contribui negativamente para o aroma do vinho (**Tabela 9**). Sendo assim, sugere-se que tratamentos com 15 ou 20 folhas por ramo proporcionam superfície foliar mais adequada para atender a demanda de fotoassimilados da baga e, conseqüentemente, proporcionar uma maior amplitude de metabólitos (compostos fenólicos, ácidos orgânicos, aminoácidos, compostos voláteis, etc) favoráveis ao incremento na qualidade do vinho.

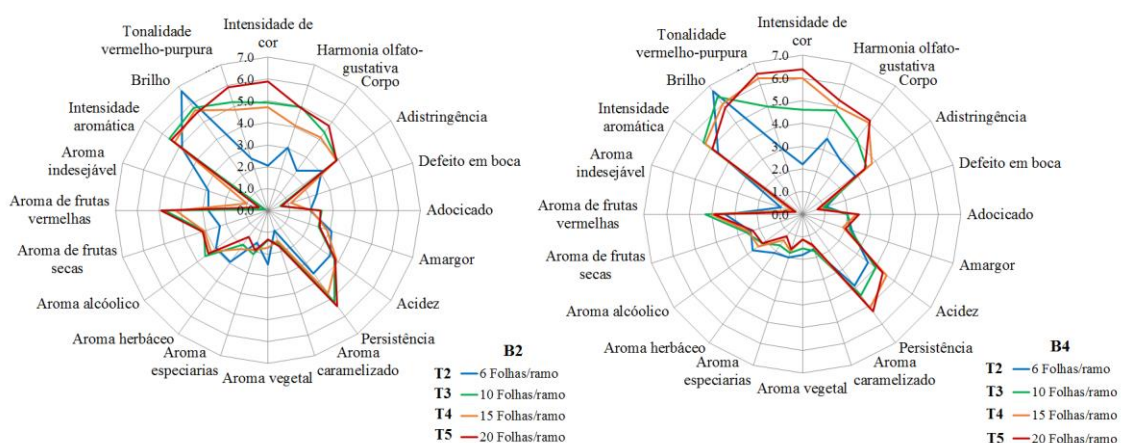


Figura 12. Avaliação sensorial dos vinhos Merlot provenientes dos tratamentos com diferentes números de folhas por ramo e mesma carga de gema por planta, através da QDA (T2: 6 folhas por ramo, T3: 10 folhas por ramo, T4: 15 folhas por ramo, T5: 20 folhas por ramo).

A amarração dos ramos pode influenciar no microclima relacionado ao local da videira em que os cachos se desenvolvem, favorecendo a incidência de radiação solar e evitando ou diminuindo umidade do dossel. Os resultados da QDA não revelam diferenças entre os vinhos do T5 (com amarração) e do T6 (sem amarração) (**Figura 13**). Os resultados da GC×GC demonstram que a concentração de compostos aromáticos que contribuem positivamente para o aroma do vinho [acetato de 2-feniletila (u , $11,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e $17,8 \mu\text{g L}^{-1}$ para T5 e T6, respectivamente), hexanoato de etila (p , $<5,5 \mu\text{g}$

L⁻¹ e 21,9 µg L⁻¹ para T5 e T6, respectivamente) e octanoato de etila (q, 11.0 µg L⁻¹ e 20,5 µg L⁻¹ para T5 e T6, respectivamente)] é menor em T5, **Tabela 9**. Porém, a concentração desses compostos voláteis não apresenta diferença significativa entre os vinhos T5 e T6 (p = 0,84 de acordo com teste t com nível de confiança de 95%). Além disso, o gráfico de aranha apresentado na **Figura 13** evidencia que as diferenças entre os vinhos destes tratamentos são mínimas, de forma que a prática de amarração dos ramos parece não influenciar significativamente na qualidade do vinho.

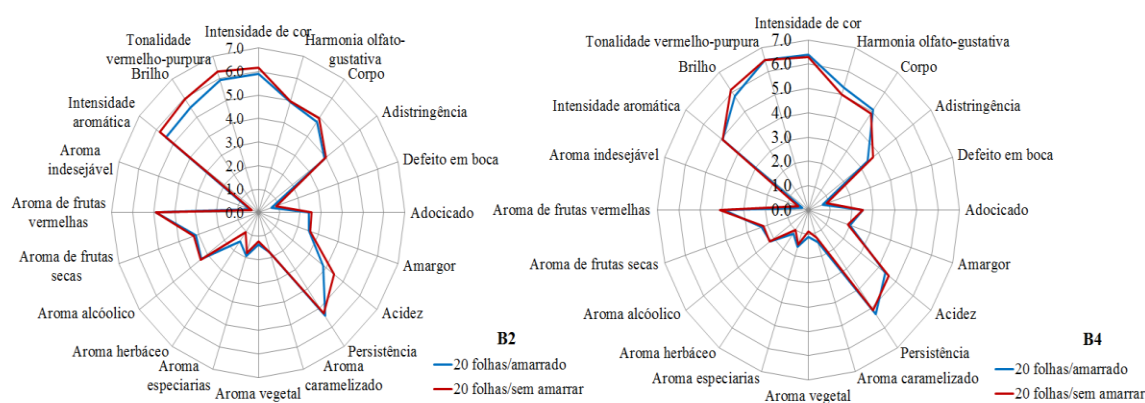


Figura 13. Avaliação sensorial dos vinhos provenientes dos tratamentos com amarração (T5) e sem amarração (T6) dos ramos (a carga de gemas por planta e o número de folhas por ramo foi o mesmo em ambos os tratamentos, 30 gemas e 20 folhas, respectivamente) através da DQA.

Ao avaliar o efeito de irrigação da videira, verificou-se que o tratamento com irrigação (T10), em relação ao tratamento sem irrigação (T4), apresentou características sensoriais indesejáveis evidenciadas através da QDA (**Figura 7**) e baixa concentração de compostos que contribuem positivamente para o aroma, como por exemplo, o acetato de 2-feniletila (u, rosas, 8,1 µg L⁻¹, 7,3 µg L⁻¹, 13,1 µg L⁻¹, 14,2 µg L⁻¹ para T10B2, T10B4, T4B2 e T4B4, respectivamente, **Tabela 9**). Essas características negativas podem ser explicado pelo excesso de chuvas devido efeito El Niño no ano de 2014 (**Tabela 11**), que somado ao sistema de irrigação artificial prejudicou o desenvolvimento da uva. Ou et al.²¹ observaram que vinhos Merlot da região de Idaho, EUA elaborados a partir de vinhedos com deficiência de água tiveram maior concentração de terpenos que contribuem positivamente para o aroma como, por

exemplo, citrionelol, nerol, geraniol e β -damascenona do que vinhos produzidos a partir de vinhedos irrigados.

Tabela 11. Precipitação pluvial mensal nos ciclos da videira de 2012/13, 2013/14 e 2014/15 (dados da estação meteorológica do vinhedo) e normais climatológicas (média de 30 anos) de Santana do Livramento.

Mês	Precipitação (mm)			
	2012-13	2013-14	2014-15	Normais (média de 30 anos)
Agosto	115,2	64,6	66,6	109,0
Setembro	101,8	129,7	198,2	134,0
Outubro	236,3	139,1	161,2	132,0
Novembro	26,7	291,2	84,8	96,0
Dezembro	200,5	14,5	178,6	99,0
Janeiro	98,2	146,2	159,8	108,0
Fevereiro	181,2	171,1	67,2	114,0
Acumulado	959,9	956,4	916,4	791,4

4.2. VINHOS CABERNET SAUVIGNON

As uvas Cabernet Sauvignon da região da Campanha Gaúcha foram obtidas de cinco vinhedos que se encontram geograficamente distribuídas por toda esta região, de forma a obter-se um perfil abrangente da qualidade dos vinhos Cabernet Sauvignon produzidos nesta região. Também foi levado em consideração a infraestrutura das vinícolas para o desenvolvimento da pesquisa, isto é, se as mesmas teriam as condições necessárias para que os experimentos fossem bem conduzidos. Foram selecionados vinhedos com similaridades de cultivar, porta-enxerto, idade de plantio, visando destacar os efeitos do local (solo) e condução do vinhedo (práticas de manejos fitotécnicos e orientação solar de cada vinhedo).

Na primeira etapa deste estudo, todos os vinhos (C1 a C5 como descrito na **Tabela 12**) foram avaliados através da QDA para selecionar o vinho com maiores notas de atributos positivos de aroma para análise por GC-O, através da qual os compostos

aroma-ativos foram identificados. Estes compostos foram quantificados por GC×GC/TOFMS nos vinhos C1 a C5. Além disso, os compostos fenólicos foram avaliados por HPLC-DAD-FLD para todas as amostras de vinho Cabernet Sauvignon.

4.2.1 Perfil sensorial dos vinhos Cabernet Sauvignon

Os atributos de aroma, aparência e sabor/sensação bucal dos vinhos (C1 a C5) foram avaliados usando-se QDA, como apresentado na **Figura 14**. A **Tabela 12** mostra as notas médias da avaliação dos julgadores para cada atributo sensorial na QDA. A análise dos dados obtidos por ANOVA e Tukey mostrou que as notas atribuídas a sabor adocicado, aroma indesejável e aroma vegetal não tiveram diferença significativa ($p < 0.05$) entre as amostras avaliadas. Os aromas de frutas secas, alcoólico, herbáceo e de especiarias, além do amargor, acidez e adstringência, também não apresentaram expressiva variabilidades entre as amostras, como mostra a **Figura 14**. Portanto, apesar dos cinco vinhos em estudo serem oriundos de vinhedos diferentes, distribuídas por toda a Campanha Gaúcha, os mesmos se mostraram homogêneos em relação a estas características.

Os vinhos Cabernet Sauvignon destes cinco vinhedos da Campanha Gaúcha se caracterizam por notas de intensidade média 0,4 para aroma indesejável, 1,6 para sabor adocicado, 2,2 a 2,8 para aroma de frutas secas, herbáceo, vegetal, de especiarias e amargor, 3,3 a 3,8 para adstringência e aroma alcoólico, e 4,4 para acidez. Por outro lado, foi observada grande diversidade nas intensidades dos descritores de intensidade aromática, aroma de frutas vermelhas, intensidade de cor, tonalidade vermelho-púrpura, brilho, harmonia olfato-gustativa, persistência e corpo. Este fato pode ser observado tanto na **Figura 14**, como na **Tabela 12**.

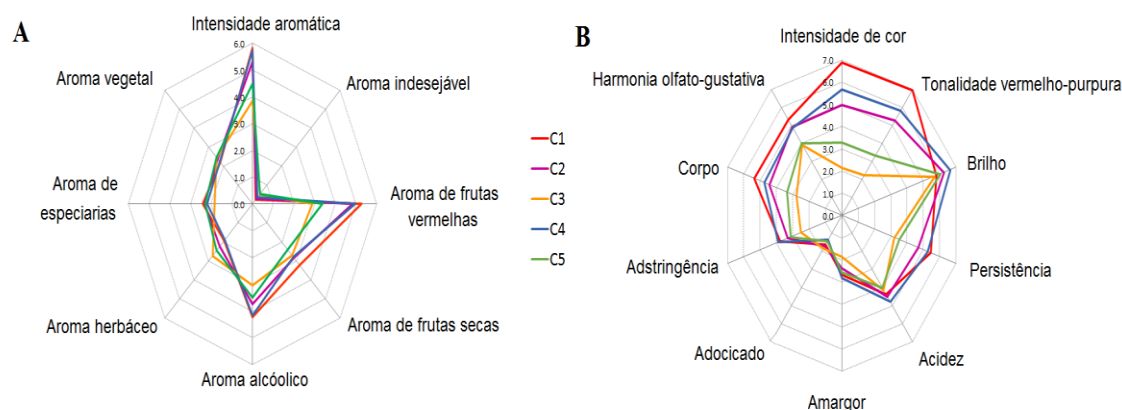


Figura 14. Média das notas dos 18 atributos sensoriais gerados através de análise descritiva quantitativa (QDA) para caracterizar o perfil dos vinhos Cabernet Sauvignon produzidos com uvas cultivadas em diferentes vinhedos da Campanha Gaúcha (C1 a C5 como mostrado na **Tabela 2 e Figura 2**): A) atributos de aroma (intensidade aromática, aroma indesejável, aroma de frutas vermelhas, aroma de frutas secas, aroma alcoólico, aroma herbáceo, aroma de especiarias e aroma vegetal) e B) atributos de aparência (intensidade de cor, tonalidade vermelho-púrpura, brilho) e sabor/sensação bucal (persistência, acidez, amargura, adocicado, adstringência, corpo, harmonia olfato-gustativa). Todas estas características sensoriais estão descritas no **Anexo IV**.

Robinson et al.⁷ avaliaram 16 atributos de aroma (pimentão, amora preta, manteiga, vegetais enlatados, frutas secas, terra, eucalipto, floral, couro, menta, carvalho, amora vermelha, defumado, baunilha) e 4 atributos de sabor (teor alcoólico, adstringência, amargor e acidez) em vinhos Cabernet Sauvignon de 10 regiões da Austrália. Os resultados sensoriais indicaram que 15 dos 20 atributos sensoriais avaliados foram significativamente diferentes entre os vinhos avaliados, sendo os atributos frutados, herbáceos e vegetais os principais responsáveis pela diferenciação das amostras.

Bindon et al.¹⁵³ avaliaram atributos de aparência (opacidade e cor vermelho-púrpura), atributos de aroma (intensidade de aroma frutado, frutas vermelhas, frutas escuras, baunilha, verde fresco, vegetais cozidos, terra, odor de esgoto e pungente) e atributos de sabor (frutado em geral, frutas vermelhas, frutas escuras, baunilha, verde fresco, picante, salgado, acidez, adstringência e viscosidade) em vinhos Cabernet Sauvignon da região sul australiana. Todos atributos tiveram diferença significativa, exceto o aroma de baunilha e o sabor salgado. As notas dos atributos sensorial de frutas

escuras, picante e viscosidade foram maiores nos vinhos produzidos a partir de uvas colhidas em março (mais maduras), enquanto as notas para os atributos de frutas vermelhas e verde fresco foram maiores para vinhos a partir de uvas colhidas em fevereiro (menos maduras).

Tabela 12. Média das notas dos atributos de aparência, sabor/sensação bucal e aroma para cada vinho avaliado pelo painel sensorial treinado [doze (12) julgadores, três (3) repetições/amostra], condições experimentais no item 3.4.

ATRIBUTOS	C1	C2	C3	C4	C5
AROMA					
intensidade aromática	5,8 ± 0,1a	5,3 ± 0,4ab	3,8 ± 0,5d	5,7 ± 0,5a	4,5 ± 0,3cd
aroma indesejável	0,2 ± 0,1a	0,3 ± 0,1a	0,5 ± 0,1a	0,3 ± 0,1a	0,5 ± 0,1a
aroma de frutas vermelhas	5,3 ± 0,1a	4,8 ± 0,2a	2,9 ± 0,2b	5,0 ± 0,3a	3,4 ± 0,3b
aroma de frutas secas	3,2 ± 0,2a	2,8 ± 0,2ab	2,7 ± 0,1ab	2,8 ± 0,1ab	2,4 ± 0,4b
aroma alcóólico	4,2 ± 0,4a	3,8 ± 0,5ab	3,0 ± 0,2c	4,2 ± 0,4a	3,5 ± 0,3bc
aroma herbáceo	1,9 ± 0,5b	2,2 ± 0,4ab	2,7 ± 0,4a	1,9 ± 0,2b	2,4 ± 0,1ab
aroma de especiarias	2,4 ± 0,1a	2,3 ± 0,2ab	1,8 ± 0,3b	2,2 ± 0,1ab	2,3 ± 0,3ab
aroma vegetal	2,2 ± 0,2a	2,3 ± 0,3a	2,4 ± 0,2a	2,2 ± 0,3a	2,5 ± 0,1a
APARÊNCIA					
intensidade de cor	6,9 ± 0,3a	5,0 ± 0,3c	2,1 ± 0,1e	5,7 ± 0,3b	3,3 ± 0,2d
tonalidade vermelho-púrpura	7,0 ± 0,2a	5,3 ± 0,3bc	2,2 ± 0,1e	5,8 ± 0,1b	3,3 ± 0,2d
brilho	5,8 ± 0,3b	6,3 ± 0,3ab	5,7 ± 0,3b	6,6 ± 0,1a	6,0 ± 0,2ab
SABOR/SENSAÇÃO BUCAL					
persistência	5,5 ± 0,4a	4,7 ± 0,4b	3,2 ± 0,2c	5,3 ± 0,1ab	3,5 ± 0,3c
acidez	4,4 ± 0,4ab	4,5 ± 0,3ab	4,1 ± 0,4b	4,8 ± 0,2a	4,0 ± 0,4b
amargor	2,7 ± 0,3a	2,4 ± 0,4ab	1,9 ± 0,2b	2,8 ± 0,5a	2,6 ± 0,5ab
adocicado	1,6 ± 0,2a	1,7 ± 0,3a	1,8 ± 0,1a	1,4 ± 0,3a	1,4 ± 0,4a
adstringência	3,8 ± 0,2a	3,3 ± 0,1ab	2,5 ± 0,3b	3,9 ± 0,4a	3,2 ± 0,4ab
corpo	5,4 ± 0,2a	4,4 ± 0,5bc	2,8 ± 0,3e	4,8 ± 0,3ab	3,4 ± 0,4de
harmonia olfato-gustativa	5,3 ± 0,1a	4,9 ± 0,3a	3,9 ± 0,4b	4,9 ± 0,2a	4,0 ± 0,3b

* As médias que apresentam letras em comum na mesma linha não tem diferença significativa ($p = 5\%$).

A contribuição das características de solo, manejo do dossel e orientação solar para a diferenciação dos vinhos de cada um dos vinhedos é discutida a partir das percepções sensoriais. Os atributos que demonstraram diferença significativa entre os vinhos provenientes de cada um dos vinhedos serão evidenciados.

O vinhedo de Santana do Livramento proporcionou o vinho C1, com notas mais elevadas para atributos sensoriais positivos de aparência (intensidade de cor, tonalidade

vermelho-púrpura), aroma (intensidade de aroma, aroma de frutas vermelhas e frutas secas) e sabor/sensação bucal (persistência, corpo) do que os demais vinhos (**Figura 14, Tabela 12**). A diferença foi significativa da amostra C1 em relação às demais amostras (C2 a C5) para intensidade de cor e tonalidade vermelho-púrpura. Também houve diferença significativa da C1 em relação as amostras C3 e C5 para os atributos de aroma de frutas vermelhas e intensidade de aroma, além de diferença significativa para os atributos de persistência e corpo em relação as amostras C2, C3 e C5. Estas características positivas do vinho C1 podem ter ocorrido em função do menor vigor vegetativo do vinhedo, o qual pode ser verificado claramente pela razão entre número de ramos por número de gemas (1,2, **Tabela 2**), que é a menor dentre todos os vinhedos avaliados. Esta razão está diretamente associada ao vigor vegetativo, pois as plantas emitem mais brotos para tentar compensar o excesso de vigor vegetativo. Quanto mais perto de um (1) esta razão estiver, mais próximas as plantas estarão do equilíbrio ou do controle do vigor vegetativo.^{154,155} Considerando os tratamentos C1, C2, C3, C4 e C5, temos os seguintes valores para esta razão: 1,2; 1,9; 1,4; 1,9 e 1,8, respectivamente. O menor vigor vegetativo das videiras de C1 evita sombreamento e favorece o desenvolvimento dos cachos⁹. Também, comparativamente aos demais tratamentos, C1 é o que apresenta o maior número de gemas por planta e conforme apresentado no item 2.2 esse manejo favorece o equilíbrio entre o crescimento vegetativo e a produção.

Além disso, o solo do vinhedo C1 apresenta condições adequadas no que se refere a nutrientes e argila (11 g Kg⁻¹ MO e 14% argila, **Tabela 2**). Provavelmente, o baixo nível de MO permitiu crescimento vegetativo menos vigoroso (razão entre número de ramos por número de gemas igual 1,2) para esse vinhedo do que para os demais e a baixa porcentagem de argila garantiu a boa drenagem do solo que evitou acúmulo de excesso de água e também controlou o vigor vegetativo desse vinhedo, conforme apresentado no item 2.2^{39,40}. A pigmentação do vinho também pode estar relacionada indiretamente com o menor vigor do vinhedo de C1, que apresentou maiores notas para atributos de cor na QDA comparativamente aos demais vinhos obtidos de outros vinhedos (C2 a C5, **Tabela 12, Figura 14**). Dados de Cortell et al.²⁷ confirmam que a concentração de pigmentos na casca da uva de Pinot Noir aumentou significativamente com o decréscimo do vigor do vinhedo, pois as frutas ficaram mais expostas a radiação solar com o menor vigor vegetativo. Além disso, os fotoassimilados produzidos pela planta podem ser direcionados para o cacho de uva, ao invés de serem

consumidos em novos pontos de crescimento (ramos) já que o vinhedo do vinho C1 tem menor vigor vegetativo.¹⁵⁶ Isso favorece diretamente a qualidade enológica da uva.

O vinho C2 foi produzido com uvas de videiras com razão alta entre número de ramos por número de gemas (1,9), assim, como ocorre também com os experimentos C4 e C5, verificando-se favorecimento do vigor vegetativo e sombreamento. Além disso, as videiras de C2 foram cultivadas em solo luvisol com 27% de argila. Conforme já reportado por Silveira et al.⁸, são considerados solos adequados para o desenvolvimento da videira, aqueles com menos de 25% de argila, os quais propiciam melhor drenagem das águas da chuva. Essas características podem ter prejudicado a qualidade deste vinho, embora o mesmo não tenha apresentado algum atributo negativo em destaque (não houve diferença significativa entre as amostras para atributos negativos), entretanto, as notas do vinho C2 para atributos positivos foram menores do que as notas dos demais vinhos (**Tabela 12**).

A QDA mostrou que o vinho C3 apresentou a nota mais alta para aroma herbáceo, o que contribui negativamente para a qualidade do vinho, embora não se encontre diferença significativa relativamente a isto, comparativamente aos vinhos C2 e C5. Além disso, o vinho C3 apresentou as notas mais baixas para atributo positivo de aparência (intensidade de cor e a tonalidade vermelho-púrpura) do que os demais vinhos (C2 a C5) e esta diferença foi significativa (**Figura 14, Tabela 12**). Verifica-se que a razão entre número de ramos por número de gemas (1,4) é a segunda menor entre os cinco tratamentos, contudo as características negativas citadas podem ser consequência da orientação solar L-O do vinhedo (os demais vinhedos apresentam orientações que favorecem a incidência da radiação solar, **Tabela 2**), que resulta na incidência dos raios solares apenas em uma das faces da fileira de videiras, prejudicando o desenvolvimento/maturação da uva, conforme apresentado no item 2.2. Nesse caso, a face sul da fileira não recebe sol, o que prejudica a evolução da maturação da uva^{9,156}. Hunter et al.¹⁵⁷ demonstraram que vinhedos com orientação L-O tiveram bagas de Shiraz de menor tamanho, devido à menor exposição das uvas à radiação solar.

O vinho C4 obteve maior nota do atributo brilho do que os demais vinhos. Houve diferença significativa da amostra C4 em relação as amostras C1 e C3 (**Figura 14, Tabela 12**). No entanto, outros atributos positivos não se destacam no vinho C4 o que pode ser explicado pelas características de solo e do manejo do dossel. Esse vinhedo apresenta solo luvisol com 27% de argila e 27 g Kg⁻¹ de MO que podem dificultar a drenagem da água e imprimir maior vigor vegetativo às plantas,

respectivamente. Além disso, esse vinhedo apresenta uma razão entre número de ramos por número de gemas de 1,9 (Tabela 2), o que confirma que estas videiras estão mais distantes do equilíbrio vegetativo (razão de 1), o que pode diminuir a exposição dos cachos de uva à radiação solar⁹. A exposição solar no período da maturação é importante para o desenvolvimento do fruto, pois aumenta a concentração de glicose e diminui a acidez, amargor e adstringência das uvas.⁵⁵

O vinho C5 apresentou notas baixas para os atributos positivos de aparência (tonalidade vermelho-púrpura e intensidade de cor) com diferença significativa em relação ao demais vinhos (**Figure 14, Table 12**). As notas de aroma de frutas vermelhas e intensidade de aroma também foram baixas e com diferenças significativas entre o vinho C5 e os vinhos C1, C2 e C4. O solo acrisol onde foram produzidas as uvas para o vinho C5 tem 21% de argila e 20 g Kg⁻¹ de matéria orgânica (**Tabela 2**), características adequadas para o desenvolvimento do vinhedo, no entanto, as plantas apresentam uma razão entre número de ramos por número de gemas de 1,8, que indica tendência a um maior vigor vegetativo. Esse manejo do dossel favorece a brotação de gemas não férteis e a elevação do número de ramos sem cachos, além de diminuir a exposição solar dos cachos de uvas prejudicando a qualidade dos vinhos.⁹ Estudos indicaram que vinhedos que não passaram por tratamento de remoção das folhas na base dos cachos³¹ podem resultar em prejuízo da coloração dos vinhos Merlot.

A partir desses dados, pode-se dizer que o vinho C1 apresenta as melhores características sensoriais obtidas em função das boas condições do solo, do manejo e orientação solar, sendo assim selecionado para a GC-O.

4.2.2 Perfil volátil dos vinhos Cabernet Sauvignon

Vinte e seis compostos voláteis odoríferos foram encontrados no vinho C1, dos quais 66% contribuem positivamente para o aroma e transmitem notas descritas majoritariamente como frutadas, florais e doces. A **Tabela 13** mostra a identificação tentativa dos voláteis odoríferos do vinho em ordem ascendente de RI, a intensidade do odor percebido no efluente cromatográfico ($I_{máx}$), a frequência com que os odores foram detectados pelos julgadores (F), a porcentagem de área dos picos odoríferos em relação à área total dos picos do aromagrama e o aroma descrito pelos julgadores durante a análise por GC-O. A designação dos picos cromatográficos foi feita, utilizando-se letras

minúsculas e números seguindo a numeração do vinho Merlot, conforme consta das **Tabelas 5 e 6**. O aromagrama do vinho C1 obtido através da GC-O e os respectivos cromatogramas gerados através do GC-FID estão apresentados na **Figura 15 e Tabela 13**.

Tabela 13. Voláteis odoríferos presentes no vinho C1 e avaliados pela GC-O, respectivos índices de retenção (RI), intensidade de odor ($I_{\text{máx}}$), frequência de detecção (F), % da área do composto em relação à área total do aromagrama e odor descrito pela equipe sensorial (condições experimentais no item 3.5.4).

	Composto	RI _{OSME} ^a	RI _{FID} ^a	$I_{\text{máx}}$ ^b	F ^c	Área % OSME	Odor descrito
	ácidos					10,80	
a	ácido acético	1461	1454	6,90	15	8,46	vinagre
10	ácido octanoico	2082	2075	4,54	4	2,34	café, grão
	álcoois					27,71	
e	1-propanol	1054	1041	4,86	10	3,48	frutado, doce, fresco
f	2-metil-1-propanol	1098	1099	4,76	11	3,13	gas, fedido, pungente, herbáceo, plástico
20	1-butanol	1187	1175	3,73	3	2,46	fruta, seco, gas
g	3-metil-1-butanol	1209	1215	5,88	15	6,64	fedido, frutado, frutas verde, solvente, rançoso, fermentado, vômito
h	2,3-butanodiol	1538	1542	4,03	5	1,87	fruta madura, fruta, doce
i	1-octanol	1573	1579	3,68	6	2,19	frutas, doce
l	feniletil álcool	1908	1916	5,50	13	5,48	floral, perfume, doce, compota, verde, ácido
54	1-dodecanol	1965	1969	3,40	4	2,46	tuti-fruti, bala de goma, doce
	aldeído						
65	benzaldeído	1526	1523	2,61	4	1,25	verde, folha
	ésteres					42,11	
m	propanoato de etila	969	965	5,13	12	3,39	frutado, doce, fruta doce
n	butanoato de etila	1037	1020	4,03	7	1,85	frutado, frutas vermelhas, doce
77	3-metil-butanoato de etila ou isovalerato de etila	1068	1066	4,88	13	3,02	frutado, fruta madura, solvente, refrescante e cítrico
o	acetato de isoamila	1124	1122	4,48	11	2,71	banana, frutas, doce, sovente, acetona, fedido
p	hexanoato de etila	1236	1235	5,63	14	4,34	frutado, doce, guarana, cítrico, frutas vermelhas, verde
q	octanoato de etila	1435	1437	5,47	4	2,65	fedido, café
r	decanoato de etila	1651	1641	4,12	11	2,93	mel, doce, rançoso, ácido
s	butanodioato de dietila	1682	1684	6,93	15	9,10	fedido, queijo, chule, rançoso, fermentado, vomito
98	pentanodioato de dietila	1795	1798	3,99	4	1,60	pungente, gás de cozinha, fresco

u	acetato de 2-feniletila	1835	1819	7,34	15	10,52	floral, rosas, jasmim
	cetonas					6,46	
y	2,3-butanodiona	981	980	4,58	12	4,37	doce, frutas, adocicado
124	3-hidroxi-2-butanona	1299	1281	2,29	4	2,09	verde
	lactona						
131	butirolactona	1635	1629	5,49	9	3,97	chulé, fedido, rançoso, queijo, gas de cozinha, fermentado
	sulfurado						
α	3-(metiltio)-1-propanol	1729	1714	5,41	11	4,90	rançoso, cozido, vagem, verde, gás, doce, artificial
	norisoprenoide						
196	1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno (TDN)	1741	1739	4,55	6	2,79	rançoso, fedido, passado, estragado

^aLTPRI: Índice de renteção com programação linear de temperatura experimental obtido para a coluna DB-Wax. ^bIntensidade máxima de aroma onde 0 = nenhum a 10 = forte. ^cA frequência com que os odores foram detectados pelos julgadores.

Sete compostos odoríferos apresentaram maior impacto odoríferos ($I_{\max} > 5,0$ e $\% A > 4,0$) na amostra C1: ácido acético (a, descrito como vinagre, $I_{\max}=6,90$; $\%A=8,46$), 3-metil-1-butanol (g, descrito como pungente $I_{\max}=5,88$; $A\%=6,64$), fenil etil álcool (l, descrito como floral, $I_{\max}=5,50$; $A\%=5,48$), hexanoato de etila (p, descrito como frutado, $I_{\max}=5,63$; $A\%=4,34$), butanodioato de dietila (s, descrito como fedido, queijo, $I_{\max}=6,93$; $A\%=9,10$), acetato de 2-fenil etila (u, descrito como rosas, jasmim, $I_{\max}=6,734$; $A\%=10,52$) e 3-metiltio-1-propanol (α , descrito como vagem cozida, $I_{\max}=5,41$; $A\%=4,90$), conforme a **Tabela 5**. Esses compostos também foram os de maior impacto na GC-O para o vinho Merlot, com excessão do hexanoato de etila, conforme relatado no item 4.1.2.1. O acetato de 2-feniletila, feniletil álcool e hexanoato de etila contribuíram positivamente para o aroma e os demais têm relação negativa com o aroma.

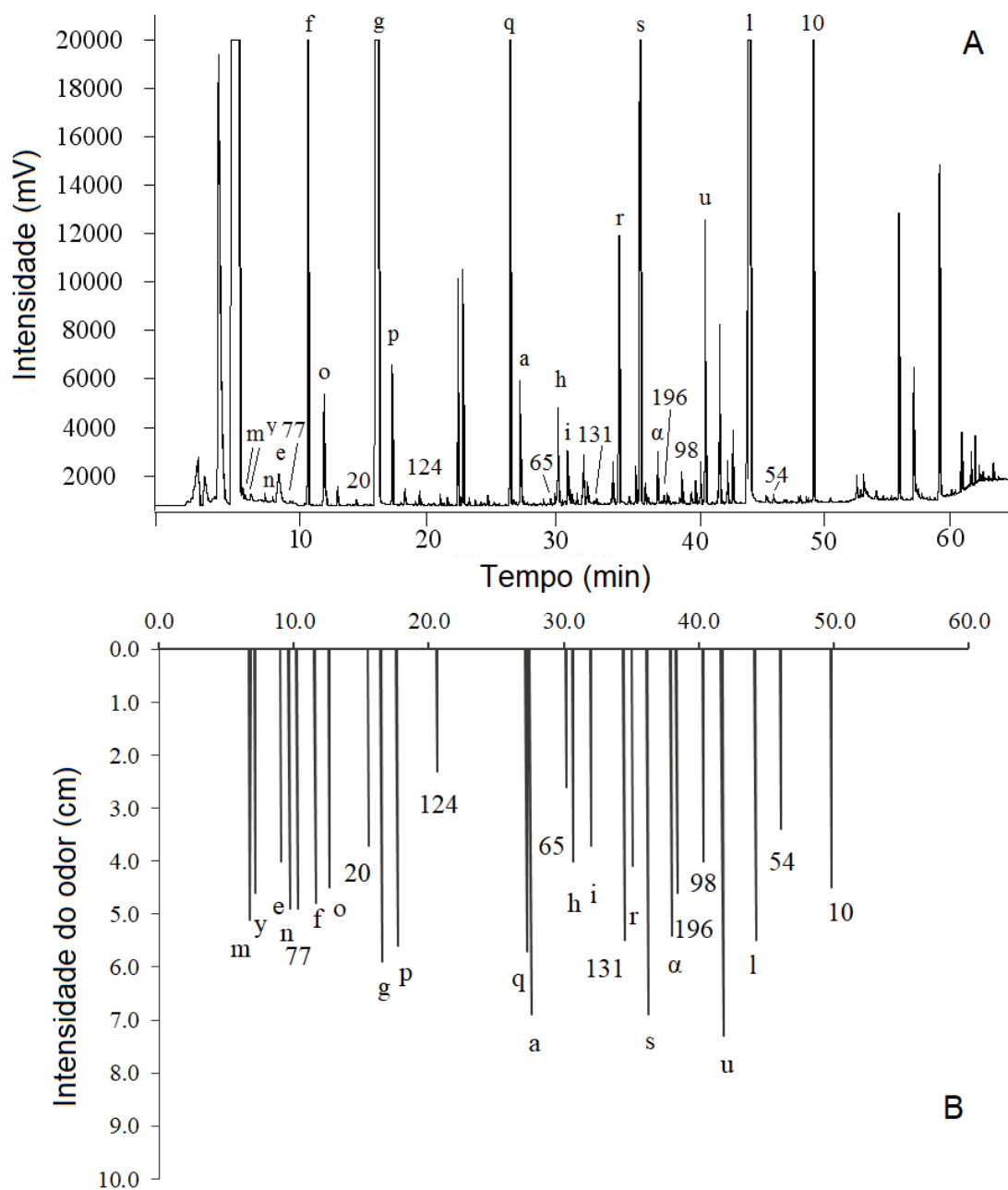


Figura 15. Cromatograma (A) e respectivo aromagrama (B) de vinho Cabernet Sauvignon C1, onde (m) corresponde ao propanoato de etila, (y) ao 2,3-butanodiona, (n) ao butanoato de etila, (e) ao 1-propanol, (77) 3-metil-butanoate de etila, (f) ao 2-metil-1-propanol, (o) ao acetato de isoamila, (20) ao 1-butanol, (g) ao 3-metil-1-butanol, (p) ao hexanoato de etila, (124) ao 3-hidroxi-2-butanona, (q) ao octanoato de etila, (a) ao ácido acético, (65) benzaldeído, (h) ao 2,3-butanodiol, (i) ao 1-octanol, (131) a butirolactona, (r) ao decanoato de etila, (s) ao butanodioato de dietila, (α) ao 3-metiltio-1-propanol, (196) 1,2-dihidro-1,1,6-trimetilnaftaleno, (98) pentanodioato de dietila, (u)

ao acetato de 2-feniletila, (l) ao feniletil álcool, (54) ao 1-dodecanol, (10) ao ácido octanoico.

A análise do vinho Cabernet Sauvignon C1 por GC×GC resultou em 174 compostos tentativamente identificados. Todos os compostos positivamente e tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS são apresentados no **Anexo VIII**, de acordo com suas classes químicas (1º ácidos, 2º álcoois, 3º aldeídos, 4º ésteres, 5º furanos, 6º cetonas, 7º lactonas, 8º fenois, 9º terpenos e norisoprenoides e 10º compostos sulfurados), da mesma forma como foi feito para o vinho Merlot na **Tabela 6**. Entre esses, 25 compostos foram positivamente identificados, usando-se compostos padrão. Os compostos voláteis de aroma ativo presentes no vinho C1 também estão presentes nos demais vinhos e foram quantificados por HS-SPME-GC×GC/TOFMS para os cinco vinhos Cabernet Sauvignon conforme a **Tabela 14**. Além disso, o perfil volátil do vinho Cabernet Sauvignon foi comparado com do vinho Merlot.

Os ésteres representaram 42,1% da área total do aromagrama, indicando que esta foi a classe química com maior impacto odorífero no aroma do vinho Cabernet Sauvignon assim como no vinho Merlot (item 4.1.2.1). Os ésteres contribuíram majoritariamente com aroma positivos, tais como “frutado”, “doce” e “floral”. O butanodioato de dietila (s, fedido) foi o éster com maior intensidade de aroma ($I_{\max}=6,93$) e maior concentração em todas amostras de Cabernet Sauvignon ($> 3000 \mu\text{g L}^{-1}$), **Tabela 14**.

A concentração do hexanoato de etila (p, $82,6 \mu\text{g L}^{-1}$ para C1) foi maior que do octanoato (q, $63,16 \mu\text{g L}^{-1}$ para C1) e decanoato de etila (r, $60,96 \mu\text{g L}^{-1}$ para C1). O impacto do aroma do hexanoato de etila também foi superior em relação ao octanoato e decanoato de etila, como pode ser visto a partir dos valores de intensidade (5,63; 5,47; 4,12 de I_{\max} para hexanoato, octanoato e decanoato de etila, respectivamente, **Tabela 13**), % de área (4,34; 2,65; 2,93 de área OSME para hexanoato, octanoato e decanoato de etila, respectivamente, **Tabela 13**) e frequência (14, 4, 11 de F para hexanoato, octanoato e decanoato de etila, respectivamente, **Tabela 13**). Segundo Fang et al.¹⁵⁸, que utilizaram o fator de diluição (definido no item 2.8.1, FD) obtido através da técnica de AEDA para identificar os compostos que contribuem para o aroma de vinho Pinot Noir, o hexanoato de etila (FD=256) tem maior impacto para o aroma do que octanoato de etila (FD=64) e decanoato de etila (FD=32). Mayr et al.¹³² também observaram que o

hexanoato de etila (FD=1000) contribui mais para o aroma de vinhos Shiraz do que o octanoato de etila (FD=1) e decanoato de etila (FD=1).

O 3-metil-butanoato de etila (77, frutado, $I_{\max}=4,88$) foi detectado no vinho Cabernet e não foi detectado no vinho Merlot por GC-O. A concentração do 3-metil-butanoato de etila é de $2,2 \mu\text{g L}^{-1}$ no vinho Cabernet Sauvignon e abaixo do LOQ ($<2,2 \mu\text{g L}^{-1}$) no vinho Merlot. O 3-metil-butanoato de etila também já foi detectado como fruta doce, amora vermelha e concentração de $37,3 \mu\text{g L}^{-1}$; $18,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em vinho tinto Rioja da Espanha¹⁵⁹ e em vinho tinto Shiraz da Austrália¹³², respectivamente.

O pentanodioato de dietila (98, pungente, $I_{\max}=1,60$) tem concentração de $10,9 \mu\text{g L}^{-1}$ e intensidade de odor inferior a 5 no vinho Cabernet Sauvignon. Embora sua presença tenha sido verificada por GC×GC/TOFMS no vinho Merlot, a concentração é abaixo do LOQ ($<10,9 \mu\text{g L}^{-1}$), portanto, esses resultados podem explicar a ausência do composto aroma ativo no vinho Merlot. O odor do pentanodioato de dietila não ainda havia sido reportado na literatura, apesar deste composto ter sido detectado por GC/MS em nível de traço em vinhos brancos de Portugal¹⁶⁰ e por GC×GC/TOFMS na concentração de $76,4 \mu\text{g L}^{-1}$ em vinhos Chardonnay do Brasil⁹⁴. Esta, portanto, é a primeira vez que o aroma de pentanodioato de dietila em vinho é verificado.

Os álcoois, após os ésteres, foram a segunda classe química mais importante para o aroma do vinho, correspondendo a 27,71% da área total do aromagrama. Os álcoois também contribuíram majoritariamente com aroma positivos, tais como “frutado”, “doce” e “floral”. O 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol (“g” e 23, respectivamente, pungente, $>450,0 \mu\text{g L}^{-1}$) e feniletil álcool (l, rosas, $>710,0 \mu\text{g L}^{-1}$) são os álcoois com aroma ativo de maior concentração em todas amostras de vinhos Cabernet Sauvignon (**Tabela 14**). O 2,3-butanodiol ($14,6 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cabernet Sauvignon C1 e $>450,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para Merlot T1B2 e T8B4) está em menor concentração nos vinhos Cabernet Sauvignon que nos vinhos Merlot. No entanto, a sua contribuição para o aroma não foi impactante para os vinhos, pois, tanto no vinho Cabernet Sauvignon quanto no vinho Merlot, o 2,3-butanodiol apresentou intensidade de odor inferior a 5 ($I_{\max}=3,57$; 3,43 e 4,03 para Merlot T1B2 e T8B4 e Cabernet Sauvignon C1, respectivamente, **Tabelas 5 e 13**). Mayr et al.¹³² também observaram baixo impacto do 2,3-butanodiol nos vinhos Shiraz com FD igual a 1.

A concentração do 1-propanol ($7,7$; $215,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $150,8 \mu\text{g L}^{-1}$ para vinho C1, T1B2 e T8B4) foi menor no vinho Cabernet Sauvignon C1 do que nos vinhos Merlot T1B2 e T8B4. Essa diferença de concentração também foi sentida na GC-O, na qual o

vinho Cabernet Sauvignon tem menor I_{\max} (4,86; 5,80 e 5,73 de I_{\max} para C1, T1B2 e T8B4, respectivamente), frequência (10, 15 e 13 para C1, T1B2 e T8B4, respectivamente) e % de área OSME (3,48; 4,23 e 5,43 de área OSME para C1, T1B2 e T8B4, respectivamente) que os vinhos Merlot, **Tabelas 5 e 13**.

O 1-butanol (20, frutado, $I_{\max} = 3,73$) e 1-dodecanol (54, doce, $I_{\max} = 3,40$) tiveram menor impacto no aroma de vinho Cabernet Sauvignon do que os demais álcoois o que pode ser verificado pelos valores de I_{\max} que ficaram abaixo de 5. Além disso, o 1-butanol e 1-dodecanol não foram detectados por GC-O nos vinhos Merlot T1B2 e T8B4. A concentração do 1-butanol foi $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e inferior ao LOQ ($<2,0 \mu\text{g L}^{-1}$) para o vinho Cabernet Sauvignon C1 e os vinhos Merlot, respectivamente. O 1-butanol também foi detectado com aroma frutado de baixo impacto (FD=4, obtido através da técnica AEDA) na GC-O em vinho tinto Pinot Noir do Oregon.¹⁵⁸ Além disso, Etiévant et al.¹⁶¹ obtiveram uma concentração de 150 mg L^{-1} como limiar de percepção olfativo (definido no item 2.4) para o 1-butanol.

O 1-dodecanol apresentou concentração de $24,7 \mu\text{g L}^{-1}$, $21,8 \mu\text{g L}^{-1}$, $21,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para vinhos Cabernet Sauvignon C1 e Merlot T1B2 e T8B4, respectivamente. O 1-dodecanol apresentou odor raçoso e concentração abaixo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ em conhaques da China¹⁶².

A classe dos ácidos contribuiu com 10,8% da área total do aromagrama. O ácido acético (a, vinagre, $>2160 \mu\text{g L}^{-1}$), ácido 3-metil-butanoico (4, queijo, $580,1 \mu\text{g L}^{-1}$) e ácido octanoico (10, café, $>540,0 \mu\text{g L}^{-1}$) são os ácidos aroma ativos com maior concentração nas amostras C1 a C5 (**Tabela 14**). O ácido hexanoico não foi sentido no vinho Cabernet Sauvignon provavelmente porque sua concentração foi menor neste vinho ($1089,5 \mu\text{g L}^{-1}$) do que no vinho Merlot ($1689,5$ e $1296,9$ para vinhos Merlot T1B2 e T8B4, respectivamente). A influência do ácido acético e do ácido 3-metil-butanoico já foi discutida no item 4.1.2.1 que se refere ao perfil volátil dos vinhos Merlot.

O ácido butanoico está em menor concentração e intensidade no vinho Cabernet Sauvignon ($318,7 \mu\text{g L}^{-1}$; $I_{\max} = 4,12$) que no vinho Merlot ($426,3 \mu\text{g L}^{-1}$; $I_{\max} = 5,01$ e $395,8 \mu\text{g L}^{-1}$; $I_{\max} = 5,54$ para T1B2 e T8B4, respectivamente). A menor concentração desse ácido no vinho Cabernet Sauvignon, provavelmente, dificultou a identificação do seu aroma por parte do julgador e causou a coeluição deste ácido com o decanoato de etila que será discutida no item 4.2.2.1.

O ácido octanoico (10, $I_{\max}=4,54$) apresentou aroma de café e grão para o vinho Cabernet Sauvignon ($>540 \mu\text{g L}^{-1}$) e não foi detectado por GC-O nos vinhos Merlot T1B2 e T8B4 ($>540 \mu\text{g L}^{-1}$). No vinho Pinot Noir do Oregon¹⁵⁸ e no Shiraz da Austrália¹³², o ácido octanoico foi relatado com odor de queijo e manteiga, respectivamente, por GC-O. Segundo Fang et al.¹⁵⁸ o ácido octanoico (FD=8) tem menor impacto no aroma dos vinhos Pinot Noir do que o ácido butanoico (FD=64) e 3-metilbutanoico (FD=512), pois tem menor FD. Mayr et al.¹³² também observaram um FD menor para o ácido octanoico (FD=1) e maior para o ácido butanoico (FD=100) e 3-metilbutanoico (FD=10) em vinhos Shiraz. Além disso, a concentração do ácido octanoico no vinho Cabernet Sauvignon ($>540 \mu\text{g L}^{-1}$) pode estar próxima do limiar de percepção que segundo Ferreira et al.¹⁶³ é de $500 \mu\text{g L}^{-1}$.

Além das classes químicas mencionadas, foram identificados um aldeído (benzaldeído, $I_{\max}=2,61$, verde), duas cetonas (2,3-butanodiona, $I_{\max}=4,58$, doce; 3-hidroxi-2-butanona, $I_{\max}=2,29$, verde), uma lactona (butirolactona, $I_{\max}=5,49$, chulé), um sulfurado (3-metiltio-1-propanol, $I_{\max}=5,41$, rançoso) e um norisoprenoide (1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno, TDN, $I_{\max}=4,55$, rançoso).

O benzaldeído (65), 3-hidroxi-2-butanona (124), butirolactona (131), 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno (196, TDN) foram detectados por GC-O no vinho Cabernet Sauvignon e não foram nos vinhos Merlot T1B2 e T8B4. O benzaldeído (65, verde) apresentou aroma doce em vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon da Austrália¹⁵ e frutado em vinhos Moravia Agria da Espanha⁹¹ e licores Wuliangye e Jiannanchun da China¹⁶⁴, respectivamente. Assim como no vinho Cabernet Sauvignon C1 ($I_{\max}=2,61$), o benzaldeído teve baixo impacto no aroma dos licores Wuliangye (FD=16) e Jiannanchun (FD=2) da China e a concentração foi inferior ao limiar de percepção ($350 \mu\text{g L}^{-1}$) para os vinhos Moravia Agria da Espanha ($17,2 \mu\text{g L}^{-1}$)⁹¹. Tais fatos podem dificultar a identificação do aroma do composto. A 3-hidroxi-2-butanona (124, verde) foi detectado por GC-O com odor gorduroso e fruta madura em vinho Kalecik Karasi da Turquia¹⁶⁵ e em vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon da Austrália¹⁵, respectivamente. A concentração da 3-hidroxi-2-butanona ($1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1365 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cabernet Sauvignon C1 e Kalecik Karasi, respectivamente) foi superior no vinho da Turquia e essa diferença pode explicar o odor gorduroso desse vinho. Lopez et al. obtiveram 150mg L^{-1} de limiar de percepção para 3-hidroxi-2-butanona.¹⁶⁶ A butirolactona (131, chulé, rançoso) também foi detectada por GC-O em cidra francesa⁹⁵, vinho rose Cabernet Sauvignon e Shiraz da Austrália¹⁴⁶ e vinho tinto Shiraz da Austrália¹⁴⁵ com

odor de manteiga, de suor e azedo, respectivamente. O TDN (196, rançoso, fedido) apresentou odor de querosene e petróleo em vinho Fiano da Itália¹⁴¹ e em vinhos Riesling dos Estados Unidos¹⁶⁷, respectivamente. A concentração do TDN ficou próxima ao limiar de percepção ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) tanto para o vinhos Cabernet Sauvignon ($14,3 \mu\text{g L}^{-1}$) como para os vinhos Fiano da Itália ($8,4 \mu\text{g L}^{-1}$) e em vinhos Riesling dos Estados Unidos($6,4 \mu\text{g L}^{-1}$).

Tabela 14. Compostos odoríferos apontados pelos julgadores através da GC-O e suas respectivas coeluições resolvidas através da GC×GC/TOFMS, descrição de odor reportada na literatura e concentração dos compostos nos vinhos Cabernet Sauvignon. As condições experimentais estão descritas no item 3.5.5.

#	Nº	Composto*	C1** (µg L ⁻¹)	C2** (µg L ⁻¹)	C3** (µg L ⁻¹)	C4** (µg L ⁻¹)	C5** (µg L ⁻¹)	Descrição do odor	Odor lit***
Ácidos									
12	a	ácido acético ^c	> 2160,0	> 2160,0	> 2160,0	> 2160,0	> 2160,0		pungente, vinagre c
	40	1-heptanol ³⁴	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	vinagre	verde e
	86	hexanoato de isopentila ^q	10,2 ± 0,1 c	10,5 ± 0,0 b	10,8 ± 0,1 a	10,2 ± 0,0 c	10,2 ± 0,0 c		doce, frutado f
10		ácido octanoico ¹⁰	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	> 540,0	café, grão	gorduroso, rançoso g
Álcoois									
1	e	1-propanol ³⁴	7,7 ± 1,2 a	8,1 ± 0,0 a	8,9 ± 2,2 a	8,0 ± 0,1 a	6,4 ± 0,4 a	frutado, doce, fresco	frutado a
	60	2-butenal ³⁴	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5		pungente b
	f	2-metil-1-propanol [isobutanol] ³⁴	226,8 ± 23,2 ab	204,1 ± 33,3 b	217,1 ± 33,3 ab	241,5 ± 10,1 ab	257,6 ± 0,2 a	gas, fedido, pungente, herbáceo, plástico	oleoso, amargo, verde c
5	g	3-metil-1-butanol ³⁴	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	fedido, frutado, frutas verde, solvente, rançoso, fermentado, vômito	solvente a
	23	2-metil-1-butanol ³⁴	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0	> 450,0		malte, vinho, cebola d
	20	1-butanol ³⁴	2,0 ± 0,5 c	3,9 ± 0,7 bc	2,0 ± 0,4 c	6,4 ± 1,2 ab	9,4 ± 2,8 a	fruta, seco, gas	alcoólico a
	h	2,3-butanodiol ³⁴	14,6 ± 4,1 a	8,6 ± 0,5 b	8,9 ± 2,6 b	7,2 ± 0,2 b	7,6 ± 0,0 b	fruta madura, fruta, doce	frutado d
	i	1-octanol ³⁴	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	frutas, doce	frutado h

Continuação

#	Nº	Composto*	C1** (µg L ⁻¹)	C2** (µg L ⁻¹)	C3** (µg L ⁻¹)	C4** (µg L ⁻¹)	C5** (µg L ⁻¹)	Descrição do odor	Odor lit****
33	1	feniletil álcool ⁵³	> 710,0	> 710,0	> 710,0	> 710,0	> 710,0	floral, perfume,doce, compota, verde, acido	rosas, mel a
	134	5-butildihidro-2(3H)-furanona [γ-octalactona] ¹³³	281,7 ± 64,6 a	308,6 ± 2,4 a	288,3 ± 53,4 a	319,7 ± 1,8 a	274,2 ± 11,4 a		nf
	54	1-dodecanol ⁵⁴	24,7 ± 0,0 a	24,9 ± 0,0 a	25,1 ± 0,4 a	24,9 ± 0,1 a	24,8 ± 0,0 a	tuti-fruti, bala de goma, doce	nf
Aldeído									
15	65	benzaldeído ⁵³	41,2 ± 8,7 ab	41,4 ± 3,1 ab	43,7 ± 4,4 ab	30,9 ± 1,7 b	47,1 ± 9,9 a	verde, folha	amêndoas g
	87	3-hidroxi-butanoato de etila ^q	9,9 ± 0,0 b	10,0 ± 0,0 a	10,0 ± 0,1 a	10,0 ± 0,0 a	9,9 ± 0,0 ab		frutado, floral h
Ésteres									
	m	propanoato de etila ^p	11,0 ± 1,3 a	7,9 ± 1,3 b	6,3 ± 0,7 c	8,0 ± 0,4 b	6,3 ± 1,3 c	frutado, doce, fruta doce	doce, frutado a
	n	butanoato de etila ^p	9,0 ± 1,4 b	12,0 ± 0,4 a	10,8 ± 1,6 a	8,9 ± 0,4 b	6,9 ± 0,7 c	frutado, frutas vermelhas, doce	frutado a
	77	3-metil-butanoato de etila [isovalerato de etila] ⁷⁷	2,2 ± 0,4 b	2,7 ± 0,1 a	2,4 ± 0,6 ab	2,7 ± 0,3 a	1,2 ± 0,4 c	frutado, fruta madura, solvente, refrescante e citrico	frutado a
	o	acetato de 3-metilbutila [acetato de isoamila] ⁸⁰	87,9 ± 18,3 ab	93,2 ± 1,7 a	73,5 ± 11,8 b	70,3 ± 3,1 b	49,9 ± 6,7 c	banana, frutas, doce, sovente, acetona, fedido	frutado, banana a
	p	hexanoato de etila ^p	82,6 ± 13,7 abc	98,8 ± 8,3 a	95,7 ± 28,0 ab	68,5 ± 3,0 bc	55,8 ± 4,4 c	frutado, doce, guarana, citrico, frutas vermelhas, verde	frutado a

Continuação

#	Nº	Composto*	C1** (µg L ⁻¹)	C2** (µg L ⁻¹)	C3** (µg L ⁻¹)	C4** (µg L ⁻¹)	C5** (µg L ⁻¹)	Descrição do odor	Odor lit***
11	q	octanoato de etila ^q	63,1 ± 2,3 c	80,5 ± 3,1 b	106,9 ± 9,2 a	54,7 ± 2,5 d	61,1 ± 5,9 cd		frutado d
	154	1-metil-4-(1-metiletenil)-benzeno [p-cimeno] ¹⁶⁵	7,0 ± 0,4 a	6,8 ± 0,1 ab	6,8 ± 0,3 ab	6,6 ± 0,1 b	6,5 ± 0,2 b	café, desagradável	cítrico, pinho d
22	r	decanoato de etila ^r	60,9 ± 5,6 b	64,5 ± 1,5 b	77,5 ± 5,1 a	43,5 ± 4,0 d	55,5 ± 5,6 c		frutado, uva g
	b	ácido butanoico ⁴	318,7 ± 35,9 ab	251,5 ± 68,5 bc	373,5 ± 86,4 ab	309,0 ± 83,6 a	152,6 ± 51,7 c		rançoso a
	162	(1à,2á,5á)-5-metil-2-(1-metiletil)-ciclohexanol [mentol] ¹⁶⁵	5,7 ± 0,0 a	5,7 ± 0,0 a	5,7 ± 0,1 a	5,7 ± 0,0 a	5,7 ± 0,0 a	mel, doce, rançoso, ácido	pimenta d
24	s	butanodioato de dietila [succinato de dietila] ^s	2466,0 ± 65,7 a	748,0 ± 13,6 b	961,2 ± 238,2 b	702,9 ± 0,7 b	779,3 ± 31,5 b	fedido, queijo, chule, rançoso, fermentado, vomito	fraco, agradável a, vinho c, frutado g
	4	ácido 3-metil butanoico [ácido isovalérico] ⁴	580,1 ± 43,7 a	569,4 ± 35,8 a	573,8 ± 12,5 a	582,2 ± 51,2 a	599,3 ± 24,8 a		queijo, herbáceo a
98		pentanedioato de dietila ^s	10,9 ± 0,1 b	10,9 ± 0,1 ab	10,9 ± 0,1 ab	11,0 ± 0,1 a	10,9 ± 0,1 ab	pungente, gas de cozinha, fresco	nf
28	u	acetato de 2-feniletila ^u	5,0 ± 0,1 a	2,2 ± 0,6 c	2,6 ± 0,0 bc	3,1 ± 0,1 b	3,3 ± 0,1 b		frutado a
	174	1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il)-2-buten-1-ona [β-damascenona] ¹⁷⁴	47,3 ± 3,7 a	36,7 ± 0,4 bc	41,2 ± 2,3 b	33,5 ± 0,0 c	34,1 ± 0,1 c	floral, rosas, jasmim	doce, frutado c
Cetonas									
y		2,3-butanodiona ¹²²	6,4 ± 0,4 a	3,9 ± 0,6b	1,0 ± 0,1 c	4,3 ± 0,1 b	1,0 ± 0,1 c	doce, frutas, adocicado	manteiga a

Continuação									
#	Nº	Composto*	C1** (µg L ⁻¹)	C2** (µg L ⁻¹)	C3** (µg L ⁻¹)	C4** (µg L ⁻¹)	C5** (µg L ⁻¹)	Descrição do odor	Odor lit****
40	124	3-hidroxi-2-butanona ¹²²	1,4 ± 0,1 a	1,2 ± 0,2 ab	1,1 ± 0,3 b	1,1 ± 0,1 b	1,0 ± 0,1 b	verde	cremoso, gordoroso a verde, laranja, suco a
	197	octanal ³⁴	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5		
Lactona									
21	131	butirolactona ¹³³	366,4 ± 102,0 d	569,5 ± 112,5 bc	468,7 ± 135,0cd	639,8 ± 51,2 ab	758,1 ± 26,1 a	chulé, fedido, rançoso, queijo, gás de cozinha, fermentado	caramelo, doce g
	116	2-furancarboxilato de etila [2-furoato de etila] ¹¹⁷	21,4 ± 3,6 c	46,2 ± 6,1 a	6,0 ± 0,0 d	47,9 ± 5,4 a	35,4 ± 9,5 b		balsâmico e
Sulfurado									
25	α	3-(metiltio)-1-propanol ¹⁹⁵	13,1 ± 2,5 b	20,5 ± 2,0 a	9,5 ± 2,0 d	12,0 ± 1,9 bc	11,7 ± 3,0 c	rançoso, cozido, vagem, verde, gas, doce, artificial	vagem cozida a
	46	(6Z)-nonen-1-ol ^j	< 1,9	< 1,9	< 1,9	< 1,9	< 1,9		melão e
	47	2-undecanol ^j	4,3 ± 0,1 a	3,17 ± 0,1 b	4,0 ± 0,3 a	2,8 ± 0,1 c	3,3 ± 0,2 b		menta, fresco i
	166	3-metil-6-(1-metiletil)-2-ciclohexen-1-ona [isopiperitona] ¹⁷⁴	14,3 ± 0,2 a	14,4 ± 0,2 a	14,3 ± 0,2 a	15,4 ± 0,2 a	14,3 ± 0,2 a		menta j
Norisoprenoide									
	196	1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno [TDN] ¹⁷⁴	14,3 ± 0,5 bc	14,3 ± 0,7 bc	15,0 ± 0,6 b	13,6 ± 1,6 c	16,5 ± 0,7 a	rançoso, fedido, passado, estragado	petróleo, querosene a

#; corresponde ao nº da coeluição da **Anexo VIII**.

*Compostos utilizados para quantificação: p, ethyl hexanoate; 122, 2-heptanone; 34, 1-hexanol; 77, ethyl isovalerato; 80, hexyl acetate; q, ethyl octanoate; 165, α-terpineol; c, hexanoic acid; 117, 2-furanmethanol; 133, 2(5H)-furanone; r, ethyl decanoate; 10, octanoic acid; s, diethyl butanodiate; 195, 3-mercaptohexanol; j, 1-nonanol; 174, β-

damascenone; 102, ethyl dodecanoate; u, 2-phenylethyl acetate; 53, benzyl alcohol; 54, 1-dodecanol; 4, ácido isovalérico. As figuras de mérito estão apresentadas no item 4.1.2.2.

**As médias que apresentam letras em comum na mesma linha não tem diferença significativa ($p = 5\%$).

Odor da literatura: ^aR.J. Clarke, J. Bakker, Wine Flavour Chemistry, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2004. ^bA. Giri, K. Osako, T. Ohshima, Food Chem. 120 (2010) 621–631. ^cE.G. García-Carpintero, E. Sánchez-Palomo, M.A.G. Gallego, M.A. González-Viñas, Food Res. Int. 44 (2011) 1549–1560. ^dFlavour Net, (n.d.). <http://www.flavornet.org/> (accessed March 20, 2016). ^eThe Good Scents Company, (n.d.). www.thegoodscentscompany.com (accessed March 20, 2016). ^fO. Gürbüz, J.M. Rouseff, R.L. Rouseff, J. Agric. Food Chem. 54 (2006) 3990–3996. ^gR.A. Peinado, J. Moreno, J.E. Bueno, J.A. Moreno, J.C. Mauricio, Food Chem. 84 (2004) 585–590. ^hW. Fan, M.C. Qian, J. Agric. Food Chem. 54 (2006) 2695–2704. ⁱS. Selli, A. Canbas, T. Cabaroğlu, H. Erten, Z. Günata, Food Chem. 94 (2006) 319–326. ^jG.B. Fanaro, R.C. Duarte, A.G. Santillo, M.E.M. Pinto e Silva, E. Purgatto, A.L.C.H. Villavicencio, Radiat. Phys. Chem. 81 (2012) 1152–1156.

4.2.2.1. Avaliação das coeluições dos compostos do vinho Cabernet Sauvignon

A análise do vinho Cabernet Sauvignon através da GC×GC/TOFMS indicou que 12 dos 26 compostos aroma ativos estão envolvidos em coeluições na primeira dimensão. Essas coeluições abrangeram 28 compostos que foram identificados tentativamente e quantificados após a separação na segunda dimensão cromatográfica conforme a **Tabela 14**. Oito das doze coeluições são as mesmas que ocorreram no vinho Merlot (#1, #5, #11, #12, #24, #25, #28 e #33) e as outras quatro ocorreram apenas no vinho Cabernet Sauvignon (#15, #21, #22 e #40). A numeração das coeluições é a mesma utilizada na **Tabela 6** para o vinho Merlot e os tempos de retenção na 1ª e 2ª dimensão para estes compostos estão no **Anexo VIII**.

Das 12 coeluições envolvendo compostos aroma ativos do vinho, cinco (#1, #15, #28, #33, #40) resultaram em regiões de aroma que contribuíram positivamente para a qualidade do vinho, seis (#5, #11, #12, #21, #24, #25) com efeito negativo e uma com odor misto (#22). Sete coeluições (#1, #11, #12, #21, #24, #25, #40) apresentam componentes, cujos descritores de aroma são antagônicos e/ou sinérgicos (**Tabela 14 e Anexo VIII**), como por exemplo, as coeluições #24 do butanodioato de dietila (aroma de vinho e frutado) com ácido 3-metil-butanoico (aroma de queijo) e #25 do 3-metiltio-1-propanol (odor repolho cozido) com (6Z)-nonen-1-ol (aroma de melão), 2-undecanol (aroma tangerina) e isopiperitona (aroma de menta) apresentadas no item 4.1.2.3 sobre vinho Merlot. Outro exemplo é a coeluição #11 correspondente ao octanoato de etila, $^1t_R = 25,90$ min; $^2t_R = 5,28$ s) que segundo a literatura apresenta aroma frutado com *p*-cimeneno ($^1t_R = 25,90$ min; $^2t_R = 4,22$ s) que tem aroma cítrico. A região odorífera desses compostos na GC-O foi descrita como café e desagradável. Aparentemente, a presença destes dois componentes em uma mesma banda cromatográfica resultou em um aroma diferente do esperado para os compostos.

Chin et al. observaram a coeluição do octanoato de etila com ácido acético e 3-octenol em vinho Shiraz da Austrália. A separação dos compostos dessa região odorífera foi realizada na segunda dimensão pela cromatografia gasosa multidimensional⁹⁶. Villière et al.⁹⁵ também relataram a coeluição do octanoato de etila com ácido acético e atribuíram o odor de vômito, picante, plástico e pés ao ácido acético. Contudo, neste estudo foram detectadas as duas região odoríferas (octanoato de etila e ácido acético) e a avaliação da composição volátil de vinho Zalema (*Vitis vinífera* L.) da Espanha também revelou aroma negativo para o octanoato de etila

(queima, cerveja)¹⁶⁸. A coeluição #21 da butirolactona ($^1t_R = 33,72$ min; $^2t_R = 2,92$ s, aroma de caramelo segundo Peinado et al.¹⁶⁹ com o 2-furoato de etila ($^1t_R = 33,72$ min; $^2t_R = 2,61$ s, aroma balsâmico reportado em www.thegoodscentscompany.com¹⁴⁸) foi descrito pelos julgadores da GC-O como odor de chulé, rançoso. Entretanto, estudo sobre vinho Shiraz da Austrália descreveu a região odorífera da butirolactona como odor azedo e lenhoso.¹⁴⁵

A coeluição #22 correspondente ao decanoato de etila ($^1t_R = 34,18$ min; $^2t_R = 5,48$ s, aroma frutado) e ácido butanoico ($^1t_R = 34,07$ min; $^2t_R = 1,82$ s, odor rançoso) resultou em uma percepção dual do aroma, onde tanto o aroma de mel, como o rançoso foram relatados, mostrando que os julgadores perceberam a presença de ambos os compostos. Villière et al.⁹⁵ relataram a coeluição do decanoato de etila com 2-fenilacetaldeído na primeira dimensão da GC×GC e atribuíram o odor de vômito e pão ao 2-fenilacetaldeído, sendo que os julgadores não detectaram o aroma do decanoato de etila geralmente associado ao aroma frutado.

A partir desses resultados percebe-se a importância da combinação entre olfatometria e GC×GC para uma identificação correta de alguns compostos que coeluem na GC monodimensional e influenciam no aroma do vinho Cabernet Sauvignon, o que já havia sido verificado para o vinho Merlot.

4.2.2.2. Influência das características do solo, manejo do dossel e orientação solar no perfil volátil do vinho Cabernet

Os compostos voláteis aroma ativos foram avaliados em função das características de solo, manejo do dossel e orientação solar das fileiras das videiras juntamente com o perfil sensorial dos vinhos Cabernet Sauvignon provenientes dos cinco vinhedos da região da Campanha Gaúcha (C1-C5).

O vinho C1 se destacou dos demais vinhos devido aos atributos de aroma de frutas vermelhas e intensidade aromática, que podem estar relacionados aos compostos que estão em maior concentração em C1 com diferença significativa (ANOVA, Tukey, $p < 0,05$) em relação aos demais vinhos e que contribuem positivamente para o aroma [2,3-butanodiol (#h, frutado); 2,3-butanodiona (#y, doce); propanoato de etila (#m, frutado); acetato de 2-feniletila (#u, floral) e β -damascenona (#174, floral), **Tabela 14**].

O 2,3-butanodiol ($14,6 \mu\text{g L}^{-1}$ para C1 e média de $8,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para os demais vinhos) e a 2,3-butanodiona ($6,4 \mu\text{g L}^{-1}$ para C1 e média de $2,6 \mu\text{g L}^{-1}$ para os demais

vinhos) são produzidos a partir da glicólise dos açúcares da uva em piruvato que condensa com o etanal. Esta reação produz acetolactato que é posteriormente descarboxilado em 2,3-butanodiol (descarboxilação oxidativa) e em 2,3-butanodiona (descarboxilação não oxidativa).⁶⁶

O propanoato de etila ($11,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para C1 e média de $7,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para os demais) e acetato de 2-feniletila ($5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para C1 e média de $2,8 \mu\text{g L}^{-1}$ para os demais) são ésteres sintetizados a partir da enzima acil-coA, etanol e dos ácidos formados a partir de açúcares produzidos durante a maturação da uva.⁶⁶ Portanto, tanto esses ésteres quanto o 2,3-butanodiol e 2,3-butanodiona dependem da concentração de açúcares nas uvas, a qual está relacionada com a exposição solar e maturação das uvas. Pesquisadores reportaram que aumento na concentração de açúcares das uvas quando os vinhedos eram menos vigorosos²⁷ e quando foram realizados tratamentos de desfoliação (maior exposição dos cachos a luz solar).²⁵ Sendo assim, o vinhedo C1 por ser menos vigoroso pode ter favorecido o acúmulo de açúcares devido a maior exposição solar e consequentemente aumentou a concentração desses compostos.

A β -damascenona ($47,3 \mu\text{g L}^{-1}$ para C1 e média de $36,4 \mu\text{g L}^{-1}$ para os demais vinhos), é um norisoprenoide sintetizado a partir de carotenoides que são acumulados nas uvas no período da maturação e também dependem da radiação solar para sua síntese.⁶⁶ De fato, o vinho C1 foi produzido com uvas do vinhedo que apresentou menor vigor vegetativo (uvas mais expostas a radiação solar), enquanto os vinhos C2, C3, C4 e C5 foram produzidos com uvas menos expostas a luz solar e possuem menor concentração de 2,3-butanodiol, 2,3-butanodiona, propanoato de etila, acetato de 2-feniletila e β -damascenona do que o vinho C1. Vila Nova et al. estudaram o impacto na composição volátil dos vinhos Tempranillo em função da remoção das folhas da videira para melhorar a exposição solar dos cachos de uva. O vinho proveniente das videiras que passaram pelo tratamento de remoção de folhas apresentou maior concentração de ésteres, como o acetato de 2-feniletila, do que o vinho controle produzido sem remoção de folhas.⁵⁰ Feng et al.⁵¹ observaram aumento da concentração de álcoois terpênicos e norisoprenoides como a β -damascenona em vinhos Pinot Noir que foram produzidos a partir de uvas mais sujeitas à radiação solar.

O butanodioato de dietila (s, **Tabela 14**) também está em maior concentração no vinho C1 e apresenta diferença significativa em relação aos demais vinhos ($2466,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para C1 e média de $797,6 \mu\text{g L}^{-1}$ para demais). Este éster se encontra na região odorífera relacionada com odor negativo de queijo, rançoso e fermentado (coeluição

#24, **Tabela 14**). No entanto, o butanodiolato de dietila tem aroma frutado, mas coeluiu com o ácido 3-metil butanoico (4, **Tabela 14**) que apresenta odor de queijo, conforme apresentado no item 4.1.2.3, que se refere aos compostos aroma ativos do vinho Merlot.

Possivelmente não há uma relação entre as concentrações dos compostos que contribuem negativamente para o aroma [(2-metil-1-propanol (f), 3-metiltio-1-propanol (α) e TDN (196), **Tabela 14**] em cada um dos vinhos (C1-C5) e as características negativas dos vinhedos (maior vigor, orientação solar inadequada, menor exposição a luz solar), já que as variações nas concentrações não ocorrem de acordo com o que se esperaria relativamente ao vigor vegetativo e orientação solar. Não foram encontrados relatos na literatura sobre a influência de manejos ou tipo de solo na concentração de 2-metil-1-propanol (f). Com relação ao 3-metiltio-1-propanol, apenas um (C2) dos três vinhedos (C2, C4 e C5) com maior vigor vegetativo (1,8 e 1,9 de razão de ramos/gemas) apresentou vinho Cabernet Sauvignon com concentração ($13,1 \mu\text{g L}^{-1}$; $20,5 \mu\text{g L}^{-1}$; $12,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $11,7 \mu\text{g L}^{-1}$ para os vinhos C1, C2, C4 e C5, respectivamente) maior do que a do vinho C1 (menor vigor; 1,2 de razão de ramos/gemas). Na avaliação de Moreno et al.¹⁷⁰ também não foi possível verificar a influência da remoção de folhas da videira sobre a concentração do 3-metiltio-1-propanol presente no vinho Tempranillo. O tratamento controle (com maior número de folhas) teve maior concentração de tiol que o tratamento com desfoliação em apenas um dos anos estudados. Robinson et al.²³ observaram maior concentração de TDN nos vinhos que foram produzidos com uvas expostas a luz solar no período da floração e maturação. No entanto, o vinho Cabernet Sauvignon que apresentou maior concentração de TDN ($16,5 \mu\text{g L}^{-1}$) foi o vinho C5 produzido com uvas de vinhedo vigoroso.

O vinho C3 que se destacou por ter a nota mais alta para aroma herbáceo, contudo não foi encontrado nenhum composto com aroma herbáceo em maior concentração neste vinho, de forma que pudesse relacionar um determinado componente com esta característica. Conforme apresenta a **Tabela 14**, os compostos que poderiam ser responsáveis por odor herbáceo são (Z)-3-hexen-1-ol e 1-hexanol, mas ambos se encontram presentes em concentrações inferiores a $400 \mu\text{g L}^{-1}$ e $800 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, que são os limites de percepção para estes compostos em vinho⁹¹. Assim, pode-se supor que este odor seja proveniente do efeito da combinação de vários componentes presentes neste vinho. Este vinhedo apresente orientação solar desfavorável, o que pode ter prejudicado a intensidade do aroma do vinho C3. Pelas condições microclimáticas (orientação solar L-O recebe menos radiação solar no caho

de uva), as uvas do vinho C3 tiveram uma evolução da maturação mais lenta, ou seja, essas uvas estava mais verde ou com menor grau de maturação na época da colheita que as uvas dos demais vinhedos. No **Anexo III** pode-se observar parâmetros de maturação da uva, como o °Brix, no momento da colheita.

Apenas um estudo focado na influência da orientação das fileiras do vinhedo em relação aos compostos voláteis foi encontrado na literatura⁴⁹. Coelho et al.⁴⁹ avaliaram a composição volátil varietal (compostos monoterpênicos, sesquiterpênicos, norisoprenoides) das uvas de dois vinhedos em Portugal, na região da Bairrada: um com orientação solar das fileiras S-N e outro com orientação L-O. As uvas do vinhedo com orientação solar das fileiras L-O apresentaram maior número de compostos voláteis. Segundo o autor, o vinhedo S-N sofreu com a radiação e o calor da luz solar que podem ter influenciado no metabolismo da planta e causado estresse, devido à exposição à elevada temperatura⁴⁹. Em regiões de clima quente, as orientações das fileiras que evitam o excesso de exposição solar dos cachos de uva em horários mais quentes do dia são utilizadas nesses vinhedos.¹⁷¹ No entanto, esse não foi o caso do vinhedo C3. A exposição ao sol é relatada como um fator que influencia no desenvolvimento da uva⁵⁵. Kakani et al.¹⁷² encontraram que a radiação solar em excesso pode ser fator de estresse ambiental com efeitos negativos nas plantas. Entretanto, Jug et al.¹⁷³ relatam efeitos desejáveis em várias culturas, incluindo a videira, como por exemplo, aumento do metabolismo secundário, redução do crescimento vegetativo e diminuição da incidência de patógenos.

4.2.3 Composição fenólica dos vinhos Cabernet Sauvignon

A **Tabela 15** apresenta os 24 compostos fenólicos quantificados por HPLC-DAD-FLD nos vinhos Cabernet Sauvignon da Campanha Gaúcha, sendo que a malvidina-3-O-glucosídeo (92,3 mg L⁻¹), ácido gálico (38,2 mg L⁻¹), quercitina (35,2 mg L⁻¹) e ácido cafeico (16,1 mg L⁻¹) são os compostos fenólicos majoritários. A equação da curva de quantificação, coeficiente de determinação (R²) e limite de detecção (LOD) dos compostos fenólicos, bem como o cromatograma representativo das amostras estão no **Anexo IX** e **X**, respectivamente.

Tabela 15. Conteúdo de compostos fenólicos em vinhos Cabernet Sauvignon obtidos de diferentes vinhedos da Campanha Gaúcha (condições experimentais foram descritas no item 3.6.2 e as características do cultivo de cada um dos vinhedos que deram origem aos vinhos foram mencionadas na **Tabela 2**).

COMPOSTOS FENÓLICOS (mg L ⁻¹)	C1	C2	C3	C4	C5
galato (-)-epicatequina	3,7 ± 0,2 b	4,9 ± 0,1 a	2,1 ± 0,1 d	4,8 ± 0,1 a	2,8 ± 0,1 c
galato (-)-epigallocatequina	5,8 ± 0,1 b	6,5 ± 0,2 a	5,5 ± 0,1 bc	5,4 ± 0,1 c	4,3 ± 0,1 d
(+)-catequina	9,9 ± 0,3 b	11,9 ± 0,6 a	10,2 ± 0,6 b	12,4 ± 0,2 a	10,2 ± 0,2 b
(-)-epicatequina	2,5 ± 0,2 e	4,6 ± 0,2 ab	4,0 ± 0,2 bc	5,0 ± 0,2 a	3,6 ± 0,1 cd
procianidina A2	2,7 ± 0,01 b	3,0 ± 0,2 a	2,3 ± 0,1 c	2,5 ± 0,1 bc	2,4 ± 0,1 c
procianidina B1	9,3 ± 0,2 c	11,5 ± 0,6 ab	10,9 ± 0,4 bc	13,0 ± 0,4 a	11,0 ± 0,2 b
procianidina B2	5,2 ± 0,3 c	7,9 ± 0,4 a	7,8 ± 0,3 a	8,2 ± 0,3 a	7,6 ± 0,2 ab
Flavanóis totais	39,1 b	50,2 a	42,8 b	51,3 a	42,0 b
isoquercetina	0,7 ± 0,06 a	0,3 ± 0,01 d	0,3 ± 0,01 d	0,5 ± 0,06 bc	0,4 ± 0,01 cd
caempferol-3-O-glucosídeo	0,7 ± 0,01 ab	0,7 ± 0,06 a	0,5 ± 0,06 b	0,8 ± 0,10 a	0,7 ± 0,01 ab
isorhamnetina-3-O-glucosídeo	7,6 ± 0,3 ab	6,8 ± 0,4 bc	5,4 ± 0,2 d	6,3 ± 0,2 cd	6,6 ± 0,1 bc
miricetina	4,7 ± 0,3 a	4,2 ± 0,2 ab	2,1 ± 0,2 d	2,3 ± 0,1 d	3,0 ± 0,1 c
quercetina	37,0 ± 0,9 bc	38,2 ± 0,5 b	36,9 ± 1,4 bc	40,8 ± 1,1 a	23,3 ± 0,4 d
rutina	1,1 ± 0,06 b	1,3 ± 0,06 a	0,6 ± 0,06c	0,6 ± 0,01 c	0,6 ± 0,01 c
Flavonóis totais	51,8 a	51,5 a	45,9 b	51,4 a	34,6 c
pelargonidina-3-O-glucosídeo	4,0 ± 0,1 c	6,0 ± 0,3 b	2,9 ± 0,2 d	7,6 ± 0,1 a	4,5 ± 0,1 c
delfinidina-3-glucosídeo	1,8 ± 0,1 c	2,9 ± 0,1 b	1,1 ± 0,1 e	4,8 ± 0,1 a	1,6 ± 0,1 d
malvidina-3-O-glucosídeo	97,5 ± 2,8 ab	102,0 ± 3,3 a	85,1 ± 5,1 b	90,7 ± 0,7 ab	86,2 ± 1,4 b
peonidina-3-O-glucosídeo	1,2 ± 0,1 b	1,8 ± 0,1 a	0,9 ± 0,1 bc	2,0 ± 0,4 a	1,1 ± 0,1 bc
petunidina-3-O-glucosídeo	1,1 ± 0,1 a	0,9 ± 0,1 b	0,5 ± 0,1 c	1,1 ± 0,1 a	0,6 ± 0,1 c
Antocianidinas totais	105,7 ab	113,6 a	90,5 c	106,1 ab	94,1 bc
ácido gálico	36,4 ± 1,1 b	40,7 ± 1,2 a	35,4 ± 1,7 b	40,9 ± 0,3 a	37,5 ± 0,5 ab
ácido cafeico	20,6 ± 1,0 a	21,8 ± 0,6 a	13,9 ± 0,7 b	13,0 ± 0,2 bc	11,2 ± 0,2 c
ácido ferrúlico	0,3 ± 0,06 a	0,4 ± 0,06 a	0,3 ± 0,01 a	0,3 ± 0,06 a	0,3 ± 0,06 a
ácido clorogênico	7,7 ± 0,2 c	4,1 ± 0,2 e	5,7 ± 0,3 d	10,5 ± 0,2 b	11,7 ± 0,3 a
Ácido <i>p</i> -cumárico	6,4 ± 0,3 a	5,8 ± 0,2 b	4,0 ± 0,1 c	3,0 ± 0,3 e	3,5 ± 0,1 d
Ácidos fenólicos totais	71,4 a	72,7 a	59,3 c	67,8 ab	64,3 bc
<i>trans</i> -resveratrol	0,6 ± 0,06 a	0,4 ± 0,06 ab	0,3 ± 0,06 b	0,4 ± 0,06 ab	0,4 ± 0,06 ab

* As medias que apresentam letras em comum na mesma linha não tem diferença significativa ($p = 5\%$).

Belmiro et al. avaliaram apenas 8 compostos fenólicos (ácido gálico, (+)-catequina, (-)-epicatequina, quercetina-3-glucosídeo, miricetina, *trans*-resveratrol, quercetina, caempferol) em vinhos Cabernet Sauvignon da América do Sul, sendo ácido gálico (61,7 mg L⁻¹) e (+)-catequina (50,9 mg L⁻¹) os compostos majoritários. Além disso, os vinhos argentinos mostraram níveis mais altos de ácido gálico do que os vinhos brasileiros.³ Kelebek et al.²⁹ quantificaram 38 compostos fenólicos em vinhos

Öküzgözü de duas regiões da Turquia, sendo que a malvidina-3-O-glucosídeo, a (+)-catequina, o ácido *trans*-caftárico são os fenólicos principais desses vinhos. Os resultados sugerem que o vinho tinto produzido com uva colhida na videira da região de Denizli apresentam maior teor de antocianina, flavanol e flavonol do que o vinho oriundo da região de Elazig. Segundo os autores, essas diferenças no conteúdo de fenólicos dos vinhos provenientes das 2 regiões resultam da interação complexa verificada na videira da cultivar Öküzgözü e as especificidades do vinhedo (variação climática, solo e localização).

O vinho C1 que se destacou na QDA com notas mais elevadas de intensidade de cor, tonalidade vermelho-púrpura, persistência e corpo, tem concentração maior de ácido *p*-cumárico (6,4 mg L⁻¹ para C1 e média de 4,1 mg L⁻¹ para os demais) e dos flavonóis: miricetina (4,7 mg L⁻¹ para C1 e média de 2,9 mg L⁻¹ para os demais) e isoquercitina (0,7 mg L⁻¹ para C1 e média de 0,4 mg L⁻¹ para os demais), **Tabela 15**. A concentrações desses compostos foi significativamente ($p < 0,05$) maior no vinho C1 em relação as demais amostras, sendo que apenas para a miricetina, a diferença não foi significativa em relação a C2.

O ácido *p*-cumárico pode ser formado a partir da desaminação da L-fenilalanina pela fenilalanina amônia liase (PAL) formando ácido cinâmico, que por sua vez é hidroxilado e metilado.¹⁷⁴ A uva pode ter maior concentração de ácido *p*-cumárico quando exposta a uma situação de estresse (restrição hídrica, intensa radiação solar) devido ao aumento na atividade enzimática da PAL¹⁷⁵. O vinho proveniente do vinhedo C1 apresenta menor vigor vegetativo que os demais e por isso as uvas estão mais expostas à radiação solar que pode ter levado a maior concentração de ácido *p*-cumárico nos vinhos Cabernet Sauvignon. Di Profio et al.⁵ observaram que a remoção das folhas na zona dos cachos e a remoção de parte dos cachos de uva antes do início da maturação da videira aumentaram a concentração do ácido *p*-cumárico nos vinhos Cabernet Sauvignon do Canadá. O ácido *p*-cumárico é capaz de aprimorar a cor do vinho através do efeito de copigmentação (formação de complexos entre as antocianinas e outros flavonoides, ácidos fenólicos, proteínas, aminoácidos ou polissacarídeos)^{30,176}.

O menor vigor do vinhedo C1 também pode ter contribuído para a maior concentração dos flavonóis miricetina e isoquercitina. Esses compostos são transferidos para o vinho durante a maceração⁶⁶, sendo que a biossíntese de miricetina na uva segue a rota da desaminação da L-fenilalanina até a reação da dihidromirecetina com a enzima flavonol sintase (FLS)¹⁷⁷ e a isoquercitina é biossintetizada pela reação da quercetina

com a enzima flavonol-3-glucosil-transferase (3GT)¹⁷⁸. Cortell et al.¹⁷⁹ demonstraram que a falta da incidência solar nos cachos de uva causa reduções de aproximadamente cinco vezes na concentração de flavonóis das uvas de Pinot Noir do vale Willamette (EUA). Tal fato é uma consequência da exposição a radiação solar que induz mudanças na biossíntese de flavonoides (flavanóis, flavonóis e antocianinas), particularmente nos tecidos da casca da uva.

O vinho C1 também apresenta a maior concentração de *trans*-resveratrol (0,6 mg L⁻¹ para C1 e 0,4 mg L⁻¹ para os demais), embora o valor não tenha diferença significativa em relação C2, C4 e C5. A casca da uva pode apresentar maior concentração de resveratrol quando exposta a algum tipo de estresse como, por exemplo, radiação solar que é composta por radiação ultravioleta com diferentes comprimentos de onda (UV-A, UV-B, UV-C). A produção de *trans*-resveratrol é uma estratégia de defesa que está baseada na produção de metabólitos secundários. Estudo sobre uvas Malbec *Vitis vinifera* L. da Argentina mostrou que a concentração de resveratrol foi maior nas uvas que receberam maior radiação solar UV-B. A remoção da radiação solar UV-B foi realizada utilizando um filtro de poliéster sobre o vinhedo, sendo que as demais radiações não foram afetadas pelo filtro.¹⁸⁰ A UV-B, absorvida parcialmente pela camada de ozônio, é biologicamente importante e potencialmente prejudicial às plantas, dependendo da cultivar e quantidade de radiação recebida.¹⁸¹

Os vinhos C2 e C4 têm as maiores concentrações de flavanois (50,2 mg L⁻¹ para C2; 51,3 mg L⁻¹ para C4 e a média de 41,3 mg L⁻¹ para os demais). Essas amostras apresentaram notas maiores na QDA para atributos de cor do que as amostras C3 e C5 (**Figura 13**), sendo que o vinho C4 ainda apresenta as notas mais altas de acidez, amargor e adstringência. Estudos mostram que os flavanois também podem influenciar a cor dos vinhos pelo processo de copigmentação com outros fenólicos, já mencionado neste texto¹⁸² e que as procianidinas dos flavanois (também chamados de taninos condensados) estão relacionadas com a adstringência, amargor, acidez do vinho.⁶³ Cortell et al.²⁷ avaliaram o vigor do vinhedo do vale do Willamette, Estados Unidos, sobre a concentração de flavonóis de uvas Pinot Noir *Vitis vinifera* L. a partir de parâmetros que envolviam a área foliar, o comprimento dos ramos e as características de solo. O aumento na concentração de flavanóis do vinho tinto foi observado com o aumento no vigor da videira. Segundo os autores, a maior capacidade de retenção de água do solo pode produzir um vinhedo mais vigoroso e menos exposto a radiação solar. Essas características do vinhedo podem, por sua vez, modificar a acumulação de

compostos fenólicos na fruta. Os vinhedos C2 e C4 foram cultivados em solo luvisol (mais argiloso que o solo acrisol), são mais vigorosos (razão entre número de ramos e número de gemas igual a 1,9, **Tabela 2**) e seus respectivos vinhos apresentam maior concentração de flavanóis que o vinho de C1, o que está de acordo com os resultados de Cortell et al.

Os vinhos C3 e C5 que apresentaram as menores notas de atributos de cor na QDA, tem a menor concentração de antocianinas (90,5 mg L⁻¹ para C3 e 94,1 mg L⁻¹ para C5 e uma média de 108,4 mg L⁻¹ para demais) e flavonóis (45,9 mg L⁻¹ para C3; 34,6 mg L⁻¹ para C5 e uma média de 51,5 mg L⁻¹ para demais). Tal fato pode ser explicado no caso do vinho de C3 pela orientação solar desfavorável das fileiras do vinhedo (L-O) e para o vinho C5, em função do maior vigor vegetativo do vinhedo (razão do número de ramos/ número de gemas 1,8) que dificultou a incidência solar nos cachos. Esse fato pode ser observado em parâmetros de maturação da uva apresentados no **Anexo III**. Os vinhos C3 e C5 foram produzidos com uvas que apresentavam menor °Brix na época da colheira. Foi demonstrado em uvas Gros Col¹⁸³, Pinot Noir^{51,135}, que a irradiação UV pode estimular a expressão dos genes envolvidos na biossíntese de antocianinas e, portanto, resultar em incremento no acúmulo de antocianinas.⁶³ As antocianinas são formadas pela esterificação da molécula de glicose na posição C-6 com ácidos acético, *p*-cumárico e cafeico. O acúmulo de glicose acontece no período da maturação da uva, que depende da radiação solar.⁶⁶ Bubola et al.²⁵ observaram aumento de 30% na concentração de antocianinas em uvas Tenan da Croácia de videiras que receberam maior incidência solar ao passaram por tratamento de remoção de folhas em relação ao tratamento controle.

Em suma, a composição fenólica, assim como o perfil volátil e sensorial discutidos nos itens apontam o vinho C1, dentre os vinhos de C1 a C5, proveniente de vinhedo em equilíbrio vegetativo, orientação das fileiras favorável à radiação solar nos cachos de uva, solo acrisol com limites ideais de matéria orgânica e % de argila como aquele com a melhor composição química e as melhores características sensoriais para a qualidade do vinho, na região da Campanha Gaúcha nessa safra. Estudos das próximas safras podem confirmar esse resultado parcial.

5. RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS

✓ Resultados relativos ao perfil sensorial e volátil do vinho Merlot:

- A técnica QDA definiu 20 atributos sensoriais: três de aparência dos vinhos (intensidade de cor, tonalidade vermelho-púrpura, brilho), nove estão relacionados ao aroma (intensidade aromática, aroma de frutas vermelhas, fruta seca, especiarias, aroma indesejável, aroma alcoólico, herbáceo, vegetal e caramelizado) e oito indicam sabor e sensações bucais de textura (persistência, acidez, amargor, adocicado, defeito em boca, adstringência, corpo e harmonia olfato-gustativa);
- Os vinhos elaborados com uvas provenientes de tratamentos iguais em relação ao número de gemas por plantas, folhas por ramo e espaçamento entre plantas, porém colhidas de solo distintos [B2 (solo argiloso) e B4 (solo arenoso)] não influenciam de maneira significativa no perfil volátil e sensorial, dessa forma os blocos podem ser considerados replicatas dos experimentos;
- Os vinhos T2 (1 m de espaçamento entre plantas, 6 folhas por ramo e 30 gemas por planta), T7 (1 m de espaçamento entre plantas, 15 folhas por ramo e 40 gemas por planta) e T10 (1 m de espaçamento entre plantas, 15 folhas por ramo e 30 gemas por planta com irrigação) se diferenciaram dos demais vinhos por apresentarem maior intensidade de atributos negativos (aroma indesejável, defeito em boca, amargor, aroma herbáceo, aroma vegetal) para a qualidade do vinho;
- Os vinhos T1 (1 m de espaçamento entre plantas, 15 folhas por ramo e 20 gemas por planta) e T8 (2 m de espaçamento entre plantas, 15 folhas por ramo e 40 gemas por planta) possuem maior intensidade dos atributos que podem influenciar positivamente a qualidade do vinho, incluindo aroma de frutas vermelhas, intensidade de cor e tonalidade vermelho-púrpura.
- A técnica GC-O detectou 26 e 24 compostos odoríferos nos vinhos T1 e T8, respectivamente, sendo que o ácido acético (vinagre), butanodiolato de dietila (fedido, queijo), ácidos hexanoico (pungente), 3-metil-1-butanol (pungente), fenil etil álcool (l rosas), e acetato de 2-fenil etila (rosas, jasmim) são os compostos de maior impacto odorífero;

- A técnica GC×GC/TOFMS resultou em 186 e 134 compostos tentativamente identificados nos vinhos T1B2 e T8B4, respectivamente, sendo que o ácido acético (vinagre), ácido 3-metil-butanoico (queijo), ácido 2-metil-butanoico (queijo), ácido hexanoico (rançoso), 3-metil-1-butanol e 2-metil-1-butanol (pungente), 2,3-butanodiol (h, frutado), feniletil álcool (l, rosas) e butanodioato de dietila (s, fedido) são compostos aroma ativos majoritários.
- A ²D separou 37 e 22 coeluições da ¹D, sendo que 13 e 12 delas são de compostos detectados por GC-O com aroma ativo nos vinhos T1 e T8, respectivamente. Das 13 coeluições, sete (#1, #18, #27, #28, #33, #34, #37) resultaram em regiões de aroma que contribuíram para a qualidade do vinho, cinco (#5, #12, #24, #25, #29) com efeito negativo e uma com odor misto (#11).
- Cinco coeluições (#1, #12, #18, #24, #25) apresentam descritores de aroma sinérgicos e/ou antagônicos, como por exemplo, a região da coeluição número (#) 24 (fedido, pungente, queijo): butanodioato de dietila (s) segundo a literatura apresenta aroma frutado e ácido 3-metil-butanoico (4) apresenta aroma de queijo.

✓ **Resultados relativos ao vinho Merlot e o manejo do vinhedo**

- A razão de Fisher e a PCA apontaram 24 compostos discriminantes para os tratamentos (T1 a T10) realizados no cultivo das uvas Merlot.
- Os compostos odoríferos 1-propanol (e), acetato de 2-feniletila (u) / β-damascenona (174), 3-metiltio-1-propanol (α), hexanoato de etila (p) e mais 10 compostos voláteis não odoríferos [α-terpineol (165), sabinol (173), hexadecanal (71), linalol (157), eucaliptol (149), benzenoacetaldeído (67), acetato de etila (73), *p*-cimeno (152), 2,3,5-trimetil furano (111) e 1-hexanol (34)] associados a PC1 diferenciaram T1 e T2 dos demais experimentos.
- Os compostos odoríferos ácido hexanoico (c), octanoato de etila (q) e mais 5 compostos voláteis não odoríferos [ácido octanoico (10), lactato de isoamila (90), benzil álcool (53), 3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-propenal (70), ácido dodecanoico (15)] associados a PC2 diferenciaram o vinho T1 do vinho T2, sendo o ácido hexanoico que contribui negativamente para o aroma está em maior concentração no T2 e o octanoato de etila que contribui positivamente para o aroma está em maior concentração na T1.

- O tratamento T1 (1 m de espaçamento entre plantas, 15 folhas por ramo e 20 gemas por planta) foi considerado o melhor manejo para a uva Merlot da Campanha Gaúcha, pois seu vinho apresentou aroma de frutas vermelhas como atributo positivo, determinado por QDA, tendo sido confirmado este atributo positivo por GC-O através dos compostos odoríferos acetato de 2-feniletila (rosas)/ β -damascenona (floral), hexanoato de etila (frutado) e octanoato de etila (frutado);
- O tratamento T2 (1 m de espaçamento entre plantas, 6 folhas por ramo e 30 gemas por planta) apresentou relação com atributo negativo (aroma indesejável) pela QDA que podem estar relacionados a contribuição negativa do ácido hexanoico (pungente) e do 3-metiltio-1-propanol (vagem cozida) demonstrada pela GC-O. Esse vinho resultou de um tratamento que provavelmente não provê superfície foliar mínima para suprir a demanda de fotoassimilados para o desenvolvimento adequado dos cachos, portanto, considera-se um manejo que não deve ser adotado na região da Campanha Gaúcha para uvas Merlot;
- Os tratamentos T6 (1 m de espaçamento entre plantas, 20 folhas por ramo e 30 gemas por planta, sem amarração) e T10 (1 m de espaçamento entre plantas, 15 folhas por ramo e 30 gemas por planta, com irrigação) não favoreceram a qualidade vinho quando comparados com T5 (1 m de espaçamento entre plantas, 20 folhas por ramo e 30 gemas por planta, com amarração) e T4 (1 m de espaçamento entre plantas, 15 folhas por ramo e 30 gemas por planta, sem irrigação) a partir dos resultados de QDA e GC-O.

✓ **Resultados relativos ao vinho Cabernet Sauvignon e o perfil sensorial**

- A técnica QDA definiu 18 atributos sensoriais de aparência, aroma e sabor/sensações bucais de textura: intensidade de cor, tonalidade vermelho-púrpura, brilho, intensidade aromática, aroma de frutas vermelhas, fruta seca, especiarias, aroma indesejável, aroma alcoólico, herbáceo, vegetal, persistência, acidez, amargor, adocicado, adstringência, corpo e harmonia olfato-gustativa;
- Os vinhos Cabernet Sauvignon provenientes de uvas de cinco vinhedos da Campanha Gaúcha (C1 - C5) se diferenciaram através dos atributos de intensidade aromática, aroma de frutas vermelhas, intensidade de cor, tonalidade vermelho-púrpura, harmonia olfato-gustativa, persistência e corpo;
- O vinho C1 apresentou maiores notas na QDA para intensidade de cor, tonalidade vermelho-púrpura, intensidade de aroma, aroma de frutas vermelhas, persistência, corpo

que os demais vinhos, sendo que essas características positivas podem ter ocorrido em função do menor vigor vegetativo do vinhedo (1,2 de razão entre número de ramos por número de gemas; 11 g Kg⁻¹ de MO e 14% de argila);

- Os vinhos C2, C4 e C5 apresentaram maior vigor vegetativo em razão das características de solo e manejo do dossel (27%, 27%, 21% de argila, 24 g Kg⁻¹, 27 g Kg⁻¹, 20 g Kg⁻¹ de MO e 1,9; 1,9; 1,8 de razão entre número de ramos por número de gemas para C2, C4 e C5, respectivamente) que resultaram possivelmente em menores notas para características sensoriais positivas (intensidade de cor, tonalidade vermelho-púrpura, intensidade de aroma, aroma de frutas vermelhas, persistência, corpo) que o vinho C1;

- O vinho C3 apresentou a nota mais alta para aroma herbáceo, que contribui negativamente para a qualidade do vinho e as mais baixas notas para atributo positivo de aparência. Essas características negativas citadas podem ser consequência da orientação solar L-O do vinhedo que resulta na incidência dos raios solares apenas em uma das faces da fileira de videiras, prejudicando o desenvolvimento/maturação da uva;

✓ **Resultados relativos ao vinho Cabernet Sauvignon e o perfil volátil**

- A técnica GC-O detectou 26 compostos odoríferos no vinho C1, sendo que o 3-metil-1-butanol (g, descrito como fedido), ácido acético (a, descrito como vinagre), butanodioato de dietila (s, descrito como queijo) e acetato de 2-feniletila (u, descrito como floral) são os compostos de maior impacto odorífero (detectados em todas análises, frequência de detecção igual a 15) nesse vinho.

- A técnica GC×GC/TOFMS resultou em 174 compostos tentativamente identificados, sendo que o ácido acético (a, vinagre), ácido 3-metil-butanoico (4, queijo), ácido octanoico (10, café), 3-metil-1-butanol e 2-metil-1-butanol (g e 23, respectivamente, pungente), feniletil álcool (l, rosas) e butanodioato de dietila (s, fedido) são compostos com aroma ativo majoritários nos vinhos C1 a C5.

- A ²D separou 12 coeluições da ¹D que envolviam regiões odoríferas, cinco coeluições (#1, #15, #28, #33, #40) resultaram em regiões de aroma que contribuíram para a qualidade do vinho, seis (#5, #11, #12, #21, #24, #25) com efeito negativo e uma com odor misto (#22).

- Sete coeluições (#1, #11, #12, #21, #24, #25, #40) apresentam descritores de aroma sinérgicos e/ou antagônicos, como por exemplo, a região da coeluição número coeluição #21 da butirolactona ($^1t_R = 33,72$ min; $^2t_R = 2,92$ s, aroma de caramelo) com o 2-furoato de etila ($^1t_R = 33,72$ min; $^2t_R = 2,61$ s, aroma balsâmico) foi descrito pelos julgadores da GC-O como odor de chulé, rançoso;
- O vinho C1 se destacou dos demais vinhos devido aos atributos de aroma de frutas vermelhas e intensidade aromática, que podem estar relacionados aos compostos positivos para o aroma que estão em maior concentração em C1: [2,3-butanodiona (y, doce); 2,3-butanodiol (h, frutado); propanoato de etila (m, frutado); acetato de 2-feniletila (u, floral) e β -damascenona (174, floral), **Tabela 14**;
- Não foi possível estabelecer uma relação entre as concentrações dos compostos que contribuem negativamente para o aroma [(2-metil-1-propanol (f), 3-metiltio-1-propanol (α) e TDN (196), **Tabela 14**] em cada um dos vinhos (C1-C5) e as características negativas dos vinhedos (maior vigor, orientação solar inadequada, menor exposição a luz solar), já que as variações nas concentrações não ocorrem de acordo essas características.

✓ **Resultados relativos ao vinho Cabernet Sauvignon e a composição fenólica**

- A técnica HPLC-DAD-FLD foi utilizada para quantificar 24 compostos fenólicos, sendo que a malvina-3-O-glucosídeo, ácido gálico, quercitina e ácido cafeico são os compostos fenólicos majoritários.
- O vinho C1 que se destacou com notas mais elevadas de intensidade de cor, tonalidade vermelho-púrpura e foi produzido com uvas do vinhedo com menor vigor vegetativo que os demais vinhos. Este vinho apresentou maior concentração de ácido *p*-cumárico e dos flavonóis: miricetina e isoquercitina. Esses resultados pode ser atribuído a maior exposição a radiação solar dos cachos de uva.
- Os vinhos C2 e C4 que foram produzidos a partir de vinhedos com maior vigor vegetativo em razão das características de solo e manejo do dossel (27% de argila, 24 g Kg⁻¹, 27 g Kg⁻¹ de MO e 1,9 de razão entre número de ramos por número de gemas para C2 e C4, respectivamente) e apresentam notas maiores na QDA para os atributos de cor maiores do que as amostras C3 e C5 e menores que C1, têm as maiores concentrações

de flavanois. Esses compostos influenciam na cor dos vinhos através do efeito de copigmentação e podem ter maior concentração em uvas de vinhedos mais vigorosos;

- Os vinhos C3 e C5 que apresentaram a menor relação com atributos de cor na QDA, tem a menor concentração de antocianinas e flavonóis. Tal fato pode ser explicado pela menor exposição solar dos cachos de uva já que o vinho C3 foi produzido a partir de vinhedo com orientação solar desfavorável (L-O) e o vinho C5, a partir de vinhedo com maior vigor vegetativo (1,8 de razão do número de ramos/ número de gemas).

6. CONCLUSÃO

A combinação das diferentes técnicas cromatográficas (GC-O, GC-FID, GC/qMS e GC×GC/TOFMS) e de análise sensorial (QDA) se mostrou uma abordagem inovadora e essencial para a investigação abrangente dos compostos voláteis que são responsáveis pelos atributos de aroma destes vinhos, especialmente quando da ocorrência de co-eluições de compostos odoríferos na 1D-GC. Resultou também em esclarecimentos objetivos sobre os tipos de tratamentos a serem aplicados nos vinhedos para que se atinja qualidade superior nos vinhos varietais Merlot e Cabernet Sauvignon da Campanha Gaúcha, quando se associaram dados de manejo dos vinhedos com as informações obtidas nas análises, associação esta que não havia sido reportada até o momento, na literatura. O perfil volátil destes vinhos é composto principalmente por ácido acético (vinagre), 3-metil-1-butanol/2-metil-1-butanol (pungente), fenil etil álcool (rosas), butanodioato de dietila/ácido 3-metil butanoico (descrito como fedido, queijo), acetato de 2-feniletila/ β -damascenona (rosas) e 3-metiltio-1-propanol (vagem cozida), os quais são compostos de maior impacto odorífero em todos os vinhos, independente dos manejos de vinhedos e tipos de solos da região.

A safra de 2013/2014 proporcionou resultados preliminares quanto às condições mais adequadas de manejo dos vinhedos e de tipos de solo para melhoria da qualidade dos vinhos. Futuros estudos podem ser realizados nas próximas safras, de forma que se obtenha a confirmação destes resultados. O vinho Merlot de T1 (20 gemas/planta, 15 folhas/ramo, 1 m de espaçamento entre plantas) foi associado a uma qualidade superior [aroma de frutas vermelhas, devido possivelmente ao acetato de 2-feniletila (rosas)/ β -damascenona (floral), hexanoato de etila (frutado) e octanoato de etila (frutado)]. As melhores características sensoriais dos Cabernet Sauvignon foram as de vinho C1, proveniente de vinhedos de menor vigor vegetativo, solo com quantidade adequada de argila e de matéria orgânica e com orientação solar favorável à exposição solar dos frutos. O acetato de 2-feniletila e a β -damascenona foram relacionados ao aroma de frutas vermelhas deste vinho. O ácido *p*-cumárico, avaliado por HPLC-DAD-FLD, possivelmente está associado à maior intensidade da cor desse vinho, ao passo que, a menor concentração de antocianinas e menor intensidade de cor podem estar relacionadas a vinhos de vinhedos vigorosos (C3 e C5).

Os atributos positivos apontam para os avanços apresentados em alguns dos experimentos realizados com os vinhedos, enquanto os negativos demonstram a

necessidade de investigações futuras para redução da concentração de compostos que conferem atributos negativos ao aroma/sabor/aparência, através de melhoria nas diferentes etapas, desde o cultivo, até a guarda e venda dos vinhos.

Abordagens semelhantes a estas podem levar a progressos científicos e tecnológicos, tanto na vitivinicultura, como em outros setores da economia que apresentem alta complexidade amostral e demandem a caracterização de especificidades para determinação de origem, de forma que seja possível associar atributos sensoriais, componentes em nível molecular de produtos provenientes de diferentes tecnologias.

7. PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA A ESTE TRABALHO

- Artigo aceito pela Food Chemistry: Sensory, Olfactometry and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Analyses as Appropriate Tools to Characterize the Effects of Vine Management on Wine Aroma
- Artigo enviado para o Journal of Chromatography A: Different Approaches related to wine volatiles and aroma investigation using gas chromatography
- Artigo enviado para Analytical Chemistry: Comprehensive chemical fingerprinting and pattern recognition for sample classification and identification.
- Artigo em fase de escrita, a ser enviado para o Food Chemistry: Influence of Soil and Vineyard Characteristics on the Sensory Attributes, Volatile and Phenolic Composition of Cabernet Sauvignon Wines.
- XV Congresso Latino-Americano de Viticultura e Enologia (CLAVE): Novembro de 2015, Bento Gonçalves, Brasil.
 - ✓ Characterization of volatile and sensory profile of Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced in the Campanha Gaúcha region, Brazil
 - ✓ Characterization of volatile and sensory profile of Cabernet Sauvignon wines produced in six different vineyards of the Campanha Gaúcha region, Brazil
- XVI Congresso Latino-Americano de Cromatografia (COLACRO): Janeiro de 2016, Lisboa, Portugal.
 - ✓ Characterization of volatile and sensory profile of Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced in the Campanha Gaúcha region

- 40th International Symposium on Capillary Chromatography (ISCC) and 13th GC×GC Symposium: Maio de 2016, Riva del Garda, Itália.
 - ✓ Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometric detection to identify miscellaneous aroma descriptors obtained by gas chromatography-olfactometry of Merlot wines from Campanha Gaúcha
 - ✓ Study of the aminoacids in Merlot grapes and their corresponding wines using liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection and their related alcohols with comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometric detection
- 39th World Vine and Wine Congress (OIV): Outubro de 2016, Bento Gonçalves, Brasil.
 - ✓ Influence of vineyard managements on aroma of Merlot wines
- 41st International Symposium on Capillary Chromatography (ISCC) and 14th GC×GC Symposium: Maio de 2017, Texas, EUA.
 - ✓ Effect of canopy managements on volatile profile and aroma of Merlot wine
 - ✓ Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector alongside with gas chromatography-olfactometry to elucidate the aroma of Merlot wine
 - ✓ Comprehensive chemical fingerprinting for wine analysis

8. TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da correlação entre a concentração dos aminoácidos precursores de aroma por LC/MS e os compostos deles derivados por GC×GC/TOFMS, presentes nos vinhos.

9. REFERÊNCIAS

1. IBRAVIN. www.ibravin.org.br. Acessado em março, 2016.
2. Fogaça, A. O., Daudt, C. E. *Rev. Bras. Frutic.* **2015**, 37(3), 578.
3. Belmiro, T. M. C., Pereira, C. F., Paim, A. P. S. *Microchem J.* **2017**, 133, 114.
4. Pötter, G. H., Daudt, C. E., Brackamnn, A., Leite, T. T., Penna, N. G. *Ciência Rural.* **2010**, 40(9), 2011.
5. Di Profio, F., Reynolds, A. G., Kasimos, A. *Am. J. Enol. Vitic.* 2011, 62(2), 152.
6. Welke, J. E, Manfroi, V., Zanus, M., Lazarotto, M., Zini C. A. *J. Chromatogr. A.* **2012**, 1226, 124.
7. Robinson, A. L., Adams, D. O, Boss, P. K, Heymann, H., Solomon, P. S., Trengove, R. D. *Aust. J. Grape Wine Res.* **2011**, 17(3), 327.
8. Silveira, S. V., dos Santos, H. P., Miele, A., Mardelli, F., Ritschel, P. S. *Implantação E Manejo de Vinhedos de Base Ecológica*. Bento Gonçalves; 2011.
9. dos Santos, H. P. *Comunicado Técnico 71*. Bento Gonçalves; 2006.
10. Stone, H., Sidel, J. *Sensory Evaluation Practices*. 3^a. (Press A, ed.). California; 1993.
11. Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., Ferreira, V. *J Agric Food Chem.* **2007**, 55(11), 4501.
12. Vilanova, M., Escudero, A., Graña, M., Cacho, J. *Food Res. Int.* **2013**, 54(1), 562.
13. Jeleń, H. H., Majcher, M., Dziadas, M. *Anal. Chim. Acta.* **2012**, 738(2010), 13.
14. Arthur, C. L., Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* **1990**, 62, 2145.
15. Gürbüz, O., Rouseff, J. M., Rouseff, R. L. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54(11), 3990.
16. Bernardi, G., Vendruscolo, R. G., Ferrão, T. S., Barin, J. S., Cichoski, A. J., Wagner, R.. *Food Anal. Methods.* **2014**, 7(10), 1982.
17. Fan, W., Xu, Y., Jiang, W., Li, J. *J. Food Sci.* **2010**, 75(1), S81.
18. Falcão, L. D., de Revel, G, Rosier, J. P., Bordignon-Luiz, M. T. *Food Chem.* **2008**, 107(1), 497.
19. Barata, A., Campo, E., Malfeito-Ferreira, M., Loureiro, V. V., Cacho, J., Ferreira, V. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, 59(6), 2543.
20. Chin, S. T., Eyres, G. T., Marriott, P. J. *J. Chromatogr. A.* **2011**, 1218(42), 7487.

21. Ou, C., Du, X., Shellie, K., Ross, C., Qian, M. C. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, 58(24), 12890.
22. Miele, A., Rizzon, L. A., Mandelli, F. *Pesq. Agropec. Bras.* **2009**, 44(5), 463.
23. Robinson, A. L., Boss, P. K., Heymann, H., Solomon, P. S., Trengove, R. D. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, 59(7), 3273.
24. Natividade, M. M. P., Corrêa, L. C., Souza, S. V. C. de, Pereira, G. E., Lima, L. C. de O. *Microchem. J.* **2013**, 110, 665.
25. Bubola, M., Sivilotti, P., Janjanin, D., Poni S. *Am. J. Enol. Vitic.* **2017**, 68(2), 234.
26. Panceri, C. P., De Gois, J. S., Borges, D. L. G., Bordignon-Luiz, M. T. *LWT - Food Sci. Technol.* **2015**, 63(1), 228.
27. Cortell, J. M., Halbleib, M., Gallagher, A. V., Righetti, T. L., Kennedy, J. A. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, 53(14), 5798.
28. Li, Z., Pan, Q., Jin, Z., Mu, L., Duan, C. *Food Chem.* **2011**, 125(1), 77.
29. Kelebek, H., Canbas, A., Jourdes, M., Teissedre, P.-L. *Ind. Crops. Prod.* **2010**, 31(3), 499.
30. Schwarz, M., Picazo-Bacete, J. J., Winterhalter, P., Hermosín-Gutiérrez, I. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, 53(21), 8372.
31. Sivilotti, P., Herrera, J. C., Lisjak, K. *J. Agric. Food Chem.* **2016**, 64(22), 4487.
32. Eno Eventos. <http://www.enoeventos.com.br/201401/uvass/uvass.htm>. Acessado em agosto de 2017.
33. Wines of Brasil. <http://www.winesofbrasil.com/pt/statistics-reports>. Acessado em julho de 2017.
34. Zanús, M. C. Panorama da Vitivinicultura Brasileira. *XV Congr Latino-Americano Vitic e Enol.* **2015**, 217.
35. Cadastro Vitícola do Rio Grande do Sul. <https://www.embrapa.br/uva-e-vinho/cadastro-viticola>. Acessado em julho de 2017.
36. Instrução Normativa nº 25/2013. www.agricultura.gov.br. Acessado em março de 2016.
37. Nascimento, J. S., Nunes G. S., Bandeira M. A. G. A. *Rev. Gestão, Inovação e Tecnol.* **2012**, 2(4), 365.
38. Kliewer, M. W., Dokoozlian, N. K. *Am. J. Enol. Vitic.* **2005**, 56, 170.
39. Lanyon, D. M., Cass, A., Hansen, D. *The Effect of Soil Properties on Vine Performance*. CSIRO Land and Water Technical Report No. 34/04, 2004.

40. Comissão de Química e Fertilidade do Solo. *Manual de Adubação e de Calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina*. 10th ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2004. www.sbcs-nrs.org.br/docs/manual_de_adubacao_2004-versao_internet.pdf.
41. Marschner, H. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. London: Academic Press; 1995.
42. Jackson, R. S. *Wine Science: Principles and Applications*. 4th ed. London: Academic Press; 2014.
43. Brasil. *Levantamento de Reconhecimento Dos Solos Do Estado Do Rio Grande Do Sul (Boletim Técnico Nº 30)*. Recife: Ministério da Agricultura; 1973.
44. Hunter, J. J., Volschenk, C. G., Zorer, R. *Agric. For Meteorol.* **2016**, 228, 104.
45. Mullins, M. G., Bouquet A, Williams, L. E. *Biology of the Grapevine*. Cambridge: University Press, 1992.
46. Shepherd, G. M. *Nature*. **2006**, 444(7117), 316.
47. Meilgaard, M., Civille, G. V., Carr, B. T. *Sensory Evaluation Techniques*. 3^a. CRC Press; 1999.
48. Polášková, P., Herszage, J., Ebeler, S. E. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37(11), 2478.
49. Coelho, E., Rocha, S. M., Delgadillo, I., Coimbra, M. A. *Anal. Chim. Acta.* **2006**, 563(1-2), 204.
50. Vilanova, M., Diago, M. P., Genisheva, Z., Oliveira, J. M., Tardaguila, J. *J. Sci. Food Agric.* **2012**, 92(4), 935.
51. Feng, H., Skinkis, P. A., Qian, M. C. *Food Chem.* **2017**, 214, 736.
52. Clarke, R. J., Bakker, J. *Wine Flavour Chemistry*. (Clarke R. J., Bakker J., eds.). Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd; 2004.
53. Bayonove, C. L., Baumes, R. L., Crouzet, J., Günata, Y. Z. Arômes. In: Paris: Lavoisier Tec & Doc; 1998.
54. Styger, G., Prior, B., Bauer, F. F. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2011**, 38(9), 1145.
55. Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D. *Handbook of Enology Volume 2*. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2006.
56. Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donéche, B., Lonvaud, A. *Handbook of Enology Volume 1*. 2nd ed. England: John Wiley & Sons Ltd; 2006.
57. Díaz-Maroto, M. C., Schneider, R., Baumes, R.. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, 53(9), 3503.

58. Pérez-Serradilla, J. A., de Castro, M. D. L. *Food Chem.* **2008**, 111(2), 447-456.
59. De Beer, D., Joubert, E., Marais, J., van Schalkwyk, D., Manley, M. *South African J. Enol. Vitic.* **2006**, 27(2), 137.
60. Haselgrove, L., Botting, D., Heeswijck, R. *Aust. J. Grape Wine Res.* **2000**, 6, 141.
61. Boulton, R. *Am. J. Enol. Vitic.* **2001**, 52(2), 67.
62. Figueiredo-González, M., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J. *Trends Food Sci. Technol.* **2013**, 31(1), 36.
63. Cheynier, V. Flavonoids in Wine. In: Andersen ØM, Markham KR, eds. *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications*. Boca Raton: Taylor & Francis Group CRC Press; 2006.
64. Konczak, I., Zhang, W. *J. Biomed. Biotechnol.* **2004**, 5, 239.
65. Wrolstad, R. E., Durst, R. W., Lee, J. *Trends Food Sci. Technol.* **2005**, 16(9), 423.
66. Moreno-Arribas, M. V., Polo, M. C. *Wine Chemistry and Biochemistry*. 1st ed. (Science S, ed.); 2009.
67. Chaves, J. B. P., Sproesser, R. L. *Práticas de Laboratório de Análise Sensorial de Alimentos E Bebidas*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa; 2006.
68. ABNT. *NBR 12994: Métodos de Análise Sensorial Dos Alimentos E Bebidas*. Rio de Janeiro; 1993.
69. Stone, H., Sidel, J., Oliver, S., Woolsey, A., Singleton, R. C. Sensory Evaluation by Quantitative Descriptive Analysis. In: *Descriptive Sensory Analysis in Practice*. Trumbull, Connecticut, USA: Food & Nutrition Press, Inc.; 1974, 23.
70. ABNT. *NBR 14140: Alimentos E Bebidas. Análise Sensorial. Teste de Análise Descritiva Quantitativa (ADQ)*. Rio de Janeiro; 1998.
71. Espitia-López, J., Escalona-Buendía, H. B., Luna, H., Verde-Calvo, J. R. *CyTA - J Food.* **2015**, 13(1), 26.
72. Biasoto, A. C. T., Netto, F. M., Marques, E. J. N., da Silva, M. A. A. P. *Food Res Int.* **2014**, 62, 456.
73. Andujar-Ortiz, I., Moreno-Arribas, M. V., Martín-Álvarez, P. J., Pozo-Bayón, M. A. *J. Chromatogr. A.* **2009**, 1216(43), 7351.
74. Shimoda, M., Shibamoto, T., A. C. *J. Agric. Food Chem.* **1993**, 41, 1664.
75. Ortega-Heras, M., Gonzalez-SanJosé, M. L., Beltrán, S. *Anal. Chim. Acta.* **2002**, 458, 85.

76. Simpson, N. J. K. *Solid-Phase Extraction: Principles, Techniques, and Applications*. (Dekker M, ed.). New York; 2000.
77. Perestrelo, R., Nogueira, J. M. F., Câmara, J. S. *Talanta*. **2009**, 80(2), 622.
78. Demyttenaere, J. C. R., Dagher, C., Sandra, P., Kallithraka, S., Verhe, R.. *J. Chromatogr. A*. **2003**, 985, 233.
79. Mendes, B., Gonçalves, J., Câmara, J. S. *Talanta*. **2012**, 88, 79.
80. Skoog, D. A., Holle, F. J., Crouch, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 5th ed. (Bookman, ed.); 2009.
81. Zellner, B. d'A., Dugo, P., Dugo, G., Mondello, L. *J. Chromatogr. A*. **2008**, 1186(1-2), 123.
82. Ulrich, F., Grosch, W. Z. *Leb. Unters. Forch.* **1987**, 184, 277.
83. Acree, T. E., Barnard, J., Cunningham, D. G. *Food Chem.* **1984**, 14(4), 273.
84. Baltes, W., Mevissen, L. Z. *Lebensm. Unters. Forsch.* **1988**, 187, 209.
85. Linssen, J. P. H., Janssens, J. L. G. M., Roozen, J. P., Posthumus, M. A. *Food Chem.* **1993**, 46(4), 367.
86. Pollien, P., Ott, A., Montigon, F., Baumgartner, M., Muñoz-Box, R., Chaintreau, A. *J Agric Food Chem.* **1997**, 45(7), 2630.
87. Casimir, D. J.; Whitfield, F.. *Berichte der Int Fruchtsaftunion*. **1978**, 15, 325.
88. McDaniel, M. R., Miranda-Lopez, B. T., Watson, M., Libbey, L. M. Pinot Noir aroma: a sensory/gas chromatographic approach. In: Charalambous G, ed. *Flavors and off-Flavors*. Amsterdam: Elsevier; 1990, 23-36.
89. Miranda-Lopez, R., Libbey, B. T., Watson, B. T., McDaniel, M. R. *Am. J. Enol. Vitiviniculture*. **1992**, 43, 90.
90. Sampaio, K. L., Garruti, D. S., Franco, M. R. B., Janzantti, N. S., da Silva, M. A. *A. P. J. Sci. Food Agric.* **2011**, 91(10), 1801.
91. García-Carpintero, E. G., Sánchez-Palomo, E., Gallego, M. A. G., González-Viñas, M. A. *Food Res. Int.* **2011**, 44(5), 1549.
92. Feng, H., Yuan, F., Skinkis, P. A., Qian, M. C. *Food Chem.* **2015**, 173, 414.
93. Zini, C. A. *Sci Chromatogr.* 2009, 31.
94. Welke, J. E., Zanus, M., Lazzarotto, M., Zini, C. A. *Food Res. Int.* **2014**, 59, 85.
95. Villière, A., Arvisenet, G., Lethuaut, L., Prost, C., Sérot, T. *Food Chem.* **2012**, 131(4), 1561.
96. Chin, S-T. T., Eyres, G. T., Marriott, P. J. *Food Chem.* **2015**, 185, 355.
97. Wu, W., Massart, D. L., de Jong, S. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1997**, 36, 165.

98. Schale, S. P., Le, T. M., Pierce, K. M.. *Talanta*. **2012**, 94, 320.
99. Humston, E. M., Knowles, J. D., McShea, A., Synovec, R. E. *J. Chromatogr. A*. **2010**, 1217(12), 1963.
100. Fisher, R. A. *Ann Eugen.* **1936**, 7, 179.
101. Nicolli, K. P., Welke, J. E., Closs, M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, 26(7), 1411.
102. Reichenbach, S. E., Zini, C. A., Nicolli, K. P., Welke, J. E., Cordero, C., Tao, Q. *Anal Chem.* **2017**, submetido.
103. Folin, O, Ciocalteau, V. *J. Biol. Chem.* 1927, 73(2), 627.
104. OIV. RESOLUTION OIV/OENO 382B/2010.
<http://www.oiv.int/public/medias/1213/oiv-oeno-382b-2010-fr.pdf>. Published 2010. Acessado em setembro de 2017.
105. Everette, J. D., Bryant, Q. M., Green, A. M., Abbey, Y. A., Wangila, G. W., Walker, R. B. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, 58(14), 8139.
106. Archela, E., Dall'Antonia, L. H. *Semin.Ciências Exatas e Tecnológicas*. **2013**, 34(2), 193.
107. Rescic, J., Mikulic-Petkovsek, M., Rusjan, D. *J Sci Food Agric.* **2016**, 96(14), 4724.
108. Cejudo-Bastante, M. J., Castro-Vázquez, L. , Hermosín-Gutiérrez, I., Pérez-Coello, M. S. *J. Agric. Food. Chem.* **2011**,59(22),12171.
109. Álvarez-Pérez, J. M., Campo, E., San-Juan, F., Coque, J. J. R., Ferreira, V., Hernández-Orte, P. *Food Chem.* **2012**,133(2), 284.
110. Chin, S. T., Eyres, G. T., Marriott, P. J. *Anal Chem.* **2012**, 84(21), 9154.
111. IUSS Working Group WRB. *World Reference Base for Soil Resources 2014, Update 2015. International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps*. World Soil. Rome: FAO; 2015.
112. Lorenz, D. H., Eichhorn, K. W., Bleiholder, H., Klose, R., Meier, U., Weber, E. *Aust. J. Grape Wine Res.* **1995**, 1, 100.
113. Clewer, A. G., Scarisbrick, D. H.. *Practical statistics and experimental design for plant and crop science*. John Wiley & Sons Ltd., New York, 2001.
114. Blouin, J., Peynaud, E. *Connaissance et Travail Du Vin*. 5nd ed. Paris: Dunod; 2012.
115. Brasil. *Lei 10.970*. Brasília; 2004.
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/lei/110.970.htm.
116. Brasil. *Manual de Métodos de Análises de Bebidas E Vinagres*. Brasília; 1986.

117. Moskowitz, H. R. *Product Testing and Sensory Evaluation of Foods: Marketing and R and D Approaches*. Westport: Food & Nutrition Press; 1983.
118. Damásio, M. H, Costell, E. *Rev. Agroquímica e Tecnol. Aliment.* **1991**, 31(2), 165.
119. ASTM. *Guidelines for Selection and Training of Sensory Panel Members*. Philafelfia, EUA; 1981.
120. Cochran, W. G., Cox, G. M. *Experimental Designs*. New York: John Wiley & Sons; 1957.
121. Brasil. *Resolução 466/2012*, Diário Oficial da União, Brasília, 2012.
122. Welke, J. E., Zanús, M., Lazarotto, M., Schmitt, K. G., Zini, C. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, 23(4), 678.
123. Sampaio, K. L., Biasoto, A. C. T., Marques, E. J. N., Batista, E. A. C., da Silva, M. A. A. P. *Food Res Int.* **2013**, 51(1), 335.
124. Cardello, H. M. A. B., da Silva, M. A. A. P., Damásio, M. H. *Rev da Soc Bras Ciência e Tecnol Aliment.* **2003**, 37, 54.
125. Library, NIST/EPA/NIH Mass Spectral. 2005.
126. Adams, R. P. *Identification of Essential Oil Component by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. 4th ed. (Corporation AP, ed.); 2007.
127. van den Dool, H., Kratz, P. D. *J. Chromatogr. A.* **1963**, 11, 463.
128. ICH. *Validation of Analytical Procedures : Text and Methodology*; 2005.
129. SANCO/12571/2013. *EUROPEAN COMMISSION HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL Safety of the Food Chain Chemicals, Contaminants , Pesticides Guidance Document on Analytical Quality Control and Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed*; 2014.
130. Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R. *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74(5), 835.
131. Garruti, D. S., Franco, M. R. B., da Silva, M. A. A. P., Janzantti, N. S, Alves, G. L. *J Sci Food Agric.* **2003**, 83(14), 1455.
132. Mayr, C. M., Geue, J. P., Holt, H. E., Pearson, W. P., Jeffery, D. W., Francis, I. L. *J. Agric. Food Chem.* 2014, 62(20), 4528.
133. Bosch-Fusté, J., Riu-Aumatell, M., Guadayol, J., Caixach, J., López-Tamames, E., Buxaderas, S. *Food Chem.* **2007**, 105(1), 428.
134. Wang, Y., Li, P., Singh, N. K. *African J. Biotechnol.* **2012**, 11(99), 16504.
135. Song, C., Zuo, L., Shi, P. *Sci. Hortic. (Amsterdam)*. **2015**, 194, 237.

136. Robinson, A. L., Boss, P. K., Heymann, H., Solomon, P. S., Trengove, R. D. *J. Chromatogr. A*. **2011**, 1218(3), 504.
137. Welke, J. E., Zanusi, M., Lazzarotto, M., Pulgati, F. H., Zini, C. A. *Food Chem.* **2014**, 164, 427.
138. Guth, H. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, 45(8), 3027.
139. Flavour Net. <http://www.flavornet.org/>. Acessado em março de 2016.
140. Klesk, K., Qian, M., Martin, R. R. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, 52(22), 5155.
141. Genovese, A., Gambuti, A., Piombino, P., Moio, L. *Food Chem.* **2007**, 103(4), 1228.
142. Teranishi, R., Wick, E. L., Hornstein, I., eds. *Flavor Chemistry: Thirty Years of Progress*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 1999.
143. Stamatopoulos, P., Frérot, E., Darriet, P. Evidence for Perceptual Interaction Phenomena To Interpret Typical Nuances of “Overripe” Fruity Aroma in Bordeaux Dessert Wines. In: *The Chemical Sensory Informatics of Food: Measurement, Analysis, Integration*. Washington: American Chemical Society; 2015, 87-101.
144. Naudé, Y., Rohwer, E. R.. *J. Chromatogr. A*. **2013**, 1271, 176.
145. Chin, S. T., Eyres, G. T., Marriott, P. J. *J. Chromatogr. A*. **2012**, 1255, 221.
146. Wang, J., Gambetta, J. M., Jeffery, D. W. *J. Agric. Food Chem.* **2016**, 64(19), 3838.
147. Sablani, S. S., Datta, A. K., Rahman, M. S., Mujumdar, A. S. *Handbook of Food and Bioprocess Modeling Techniques*. New York: CRC Press Taylor & Francis Group; 2006.
148. The Good Scents Company. www.thegoodscentcompany.com. Acessado em março de 2016.
149. Nicolosi, E., Continella, A., Gentile, A., Cicala, A., Ferlito, F. *Sci. Hortic. (Amsterdam)*. **2012**, 146, 1.
150. Baiano, A., de Gianni, A., Previtali, M. A., Del Nobile, M. A., Novello, V., de Palma, L. *Food Res Int.* **2015**, 75, 260.
151. Lohitnavy, N., Bastian, S., Collins, C. *Food Qual. Prefer.* **2010**, 21(7), 711.
152. Hunter, J. J., Volschenk, C. G., Marais, J., Fouché, G. W. *South African J. Enol. Vitic.* 2004, 25,13.
153. Bindon, K., Holt, H., Williamson, P. O., Varela, C., Herderich, M., Francis, I. L. *Food Chem.* **2014**, 154, 90.

154. Rives, M. *Agronomie*. **2000**, 20(1), 79-91.
155. Keller, M., Mills, L. J., Harbertson, J. F. *Am. J. Enol. Vitic.* **2012**, 63(1), 29.
156. Keller, M. Developmental Physiology. In: *The Science of Grapevines: Anatomy and Physiology*. London: Academic Press; 2010:169-225.
157. Hunter, J. J., Volschenk, C. G., Booysse, M.. *Eur. J. Agron.* **2017**, 84, 47.
158. Fang, Y., Qian, M. *Flavour Fragr. J.* **2005**, 20, 22.
159. Aznar, M., López, R., Cacho, J. F., Ferreira, V. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49(6), 2924.
160. Rocha, S. M., Coutinho, P., Barros, A., Delgadillo, I., Coimbra, M. A. *J. Chromatogr. A.* **2006**, 1114(2), 188.
161. Etiévant, P. X. Wine. In: Maarse, H. (ed). *Volatile Compounds in Foods and Beverages*. New York: Marcel Dekker Inc., 1991.
162. Zhao, Y. P., Wang, L., Li, J. M., Pei, G. R., Liu, Q. S. *South African J. Enol. Vitic.* **2011**, 32(1), 9.
163. Ferreira, V., López, R., Cacho, J. *J. Sci. Food Agric.* **2000**, 80, 1659.
164. Fan, W., Qian, M. C. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54(7), 2695.
165. Selli, S., Cabaroğlu, T., Canbas, A. *Food Chem.* **2004**, 85(2), 207.
166. Lopez, R., Ferreira, V., Cacho, J. F. *Quantitative Determination of the Odorants of Young Red Wines from Different Grape Varieties. An Assessment of Their Sensory Role*. (Lonvaud-Funel, ed.). Paris: TEC & DOC; 1999.
167. Sacks, G. L., Gates, M. J., Ferry, F. X., Lavin, E. H., Kurtz, A. J., Acree, T. E. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, 60(12), 2998.
168. Gómez-Míguez, M. J., Cacho, J. F., Ferreira, V., Vicario, I. M., Heredia, F. J. *Food Chem.* **2007**, 100(4), 1464.
169. Peinado, R. A., Moreno, J., Bueno, J. E., Moreno, J. A., Mauricio, J. C. *Food Chem.* **2004**, 84(4), 585.
170. Moreno, D., Valdés, E., Uriarte, D., Gamero, E., Talaverano, I., Vilanova, M.. *Food Res Int.* **2017**, 98, 50.
171. Spayd, S., Tarara, J., Mee, D., Ferguson, J. *Am. J. Enol. Vitic.* **2002**, 53, 171.
172. Kakani, V., Reddy, K., Zhao, D., Sailaja, K. *Agric For Meteorol.* **2003**, 120(1-4), 191.
173. Jug, T., Rusjan, D. *Emirates J. Food Agric.* **2012**, 24(6), 576.
174. Hopkins, W. G., Hüner, N. P. A. *Introduction to Plant Physiology*. 4th ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons Inc.; 2008.

175. Taiz, L., Zeiger, F. *Fisiologia Vegetal*. 3rd ed. Porto Alegre: Artmed; 2004.
176. Bloomfield, D. G., Heatherbell, D. A., Nikfardjam, M. S. P. *Mitt Klosterneubg.* **2003**, 53, 195.
177. Teixeira, A., Eiras-Dias, J., Castellarin, S., Gerós, H. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, 14(9), 18711.
178. Calvenzani, V., Martinelli, M., Lazzeri, V. *Planta.* **2010**, 231(3), 755.
179. Cortell, J. M., Kennedy, J. A. *J Agric Food Chem.* **2006**, 54(22), 8510.
180. Berli, F., D'Angelo, J., Cavagnaro, B., Bottini, R., Wuilloud, R., Silva, M. F. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56(9), 2892.
181. Day, T. A. Ultraviolet radiation and plant ecosystem. In: Cockell CS, Blaustein AR, eds. *Ecosystems, Evolution, and UltraViolet Radiation*. New York: Springer; 2001, 80–117.
182. González-Manzano, S., Montserrat, D., Rivas-Gonzalo, J. C., Escribano-Bailón, M. T., Santos-Buelga, C. *Food Chem.* **2009**, 114(2), 649.
183. Kataoka, I., Sugiyama, A., Beppu, K. *J. Jpn. Soc. Hort. Sci.* **2003**, 72, 1.
184. Embrapa. <https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>. Acessado em agosto de 2017.

ANEXOS

Anexo I. Glossário

Amarração: A operação de amarração dos ramos tem como objetivos principais fixar as brotações aos arames do sistema de condução da videira, evitando que as mesmas sejam danificadas ou se quebrem pela ação dos ventos, e que fiquem sobrepostas, diminuindo sua atividade fotossintética.

Dossel: Corresponde ao conjunto de ramos e folhas que se desenvolvem na videira durante o ciclo anual. Em outras palavras, representa toda a parte aérea vegetativa da planta (também chamado de copa).

Engaço: Conjunto de ramificações que sustentam os cachos de uva.

Fermentação alcoólica: leveduras, que são agentes microbiológicos, que transformam os açúcares em álcool, dióxido de carbono e outros produtos secundários.

Fermentação malolática: bactérias lácticas, que são agentes microbiológicos, que transformam o ácido málico em lático e consequentemente reduzem a acidez total.

Condições Edafoclimáticas: refere características de solo e clima de um determinado local definidas através de fatores do meio, tais como o clima, o relevo, a litologia, a temperatura, a humidade do ar, a radiação, o tipo de solo, o vento, a composição atmosférica e a precipitação pluvial.

Fotoassimilados: corresponde aos carboidratos (açúcares) sintetizados a partir da fotossíntese que ocorre nas folhas das plantas. Estes compostos servem de fonte de energia e de esqueleto de carbono para todas as atividades metabólicas das células da planta, inclusive para a produção de novas células e tecidos ou para a síntese de pigmentos, aromas, ácidos orgânicos e açúcares que estão presentes na uva. A folha da videira, ou de qualquer planta, apresenta também uma capacidade máxima de fotossíntese em relação à área e à radiação solar incidente. Portanto, como consequência, a proporção de carboidratos que são produzidos neste processo (fotossíntese) tende a ser proporcional à área foliar da planta.

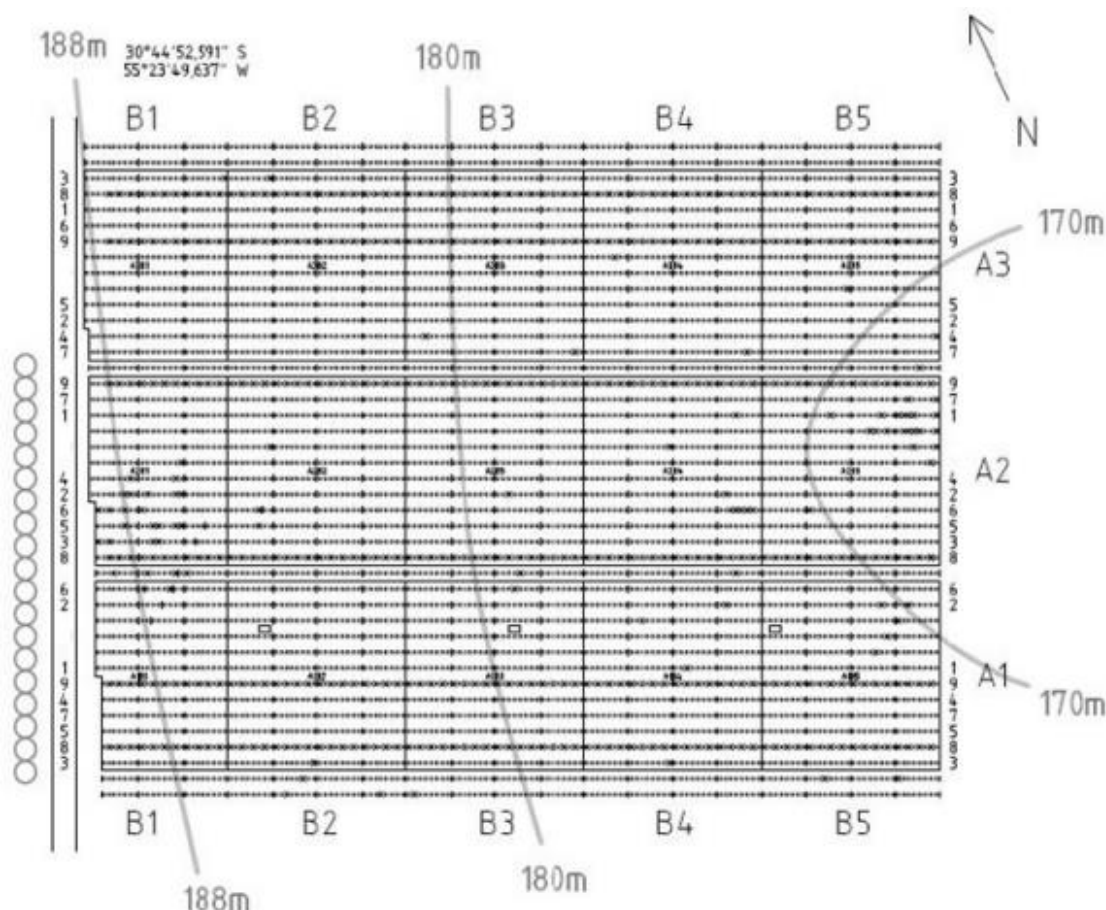
Gemas: São meristemas laterais dispostos nos ramos das videiras e responsáveis pela origem de novas brotações laterais durante o ciclo (gemas prontas) ou pela brotação de ramos em ciclos vegetativos subsequentes (gemas latentes). Os meristemas são os tecidos encontrados em todas as plantas, constituídos de células indiferenciadas (células meristemáticas) e encontrados em zonas da planta onde o crescimento pode ocorrer.¹⁸⁴ (<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>) Dentre as gemas latentes, destacam-se as gemas mistas que são formadas nas axilas de cada folha no ramo do ciclo vegetativo anterior. A axila de uma folha está situada onde ocorre a intersecção da folha (ou pecíolo) e o galho.¹⁸⁴ (<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>) Estas gemas são compostas na maioria das cultivares por três meristemas (primário, secundário e terciário), sendo fértil (com potencial de produzir inflorescências e cachos) principalmente o meristema primário. As gemas mistas são as estruturas que são selecionadas em número e posição nas plantas no momento da poda, após o período hibernar (inverno), e são as responsáveis pela definição do potencial de produção de cada planta no vinhedo. Em média, em cultivares *Vitis vinifera*, após a superação do

estado de dormência e brotação, cada gema mista pode dar origem a um ramo e este pode produzir dois cachos.

Litologia: estudo da descrição das rochas, com base em características tais como a cor, a composição mineralógica e o tamanho de grão.

Manejo: No âmbito agrícola e principalmente na viticultura, este termo se refere ao conjunto de práticas que são executadas no vinhedo, ao longo do período anual de crescimento e produção, visando a garantia de colheita e de qualidade da fruta. O manejo se divide em manejo fitossanitário, que envolve todas as ações para o controle de pragas e doenças, e o manejo fitotécnico, o qual engloba todas ações de poda e organização do dossel vegetativo para otimizar o microclima do vinhedo e favorecer a sanidade e a qualidade da uva. Nas ações de **organização do dossel**, destacam-se as práticas de desbaste (retirada de brotações indesejáveis e não férteis nas plantas); desponte (corte dos ramos do ano para o ajuste do número máximo de folhas), de organização (alinhamento dos ramos ao longo do crescimento, sobre a estrutura de sustentação do vinhedo) e de amarração (fixação dos ramos na estrutura de sustentação do vinhedo, para evitar modificações de localização e danos por ventos, enquanto não ocorrer a fixação natural pelas gavinhas). As gavinhas são estruturas responsáveis pela fixação dos ramos da videira.¹⁸⁴ (<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>) Todas as ações de organização do dossel servem para otimizar o microclima do vinhedo em termos de incidência de radiação solar e ventilação, os quais favorecem a função foliar (fotossíntese e transpiração), a sanidade da uva e o nível e a uniformidade de maturação.

Porta-enxerto SO4: é originado do cruzamento *Vitis berlandieri* x *Vitis riparia* e foi introduzido no Brasil na década de 1970, sendo muito difundido no Rio Grande do Sul nos anos subsequentes. Em geral, confere desenvolvimento vigoroso e boa produtividade à maioria das copas. Atualmente é muito pouco propagado devido à alta sensibilidade à fusariose e a problemas de dessecamento do engajo, uma anomalia verificada em certos anos, devida ao desequilíbrio nutricional envolvendo o balanço entre potássio, cálcio e magnésio. Estes problemas não têm sido constatados na região da Campanha Gaúcha, onde é o principal porta-enxerto utilizado.



Anexo II. Planejamento experimental no vinhedo de uvas Merlot implantado em 2007, enxertado sobre porta-enxerto SO4 (código que designa o porta-enxerto) e sustentado no sistema de espaldeira pela Vinícola Santa Colina, em Santana do Livramento, RS, Brasil, com coordenadas geográficas 30°44'52,591' S e 55°23'49,637' O. Os tratamentos foram distribuídos aleatoriamente com cinco (5) blocos (B1, B2, B3, B4, B5) com 3 repetições de áreas (A1, A2 e A3) que apresentam altitudes variando de 170 a 188 m acima do nível do mar. Cada área representa uma repetição de todo experimento, sendo a ordem dos tratamentos distribuída aleatoriamente dentro de cada área. Foram realizadas microvinificações apenas com as repetições B2 e B4 em combinação com as áreas (A1, A2 e A3) para cada tratamento. Nos lados esquerdo e direito da figura, os números de 1 a 10, concernentes aos tratamentos T1 a T10, estão distribuídos aleatoriamente, na qual, a letra T designa “tratamento”. Sendo assim, para o bloco B2 e tratamento T1, foram coletadas uvas ao longo de B2, através dos blocos A1, A2 e A3. O mesmo ocorreu para o bloco B4, de forma que, para cada tratamento, se tem uma replicata de coleta de uvas, que passaram por microvinificação, dando origem a uma amostra de vinho.

Anexo III. Teor de sólidos solúveis totais (°Brix) das uvas no momento da colheita e os respectivos parâmetros físico-químicos (densidade, pH, acidez total, teor de álcool) dos vinhos elaborados de acordo com os experimentos mostrados na **Tabela 1** e **Tabela 2**.

Experimentos*	°Brix	Densidade (g mL ⁻¹)	pH	Acidez Total (mEq L ⁻¹)	Teor de álcool a 20°C (% v/v)
Merlot**					
T1B2	20,40	1,08	3,51	49,89	12,32
T1B4	20,60	1,09	3,47	50,95	13,23
T2B2	18,90	1,07	3,50	51,37	11,90
T2B4	18,90	1,08	3,46	50,31	11,45
T3B2	20,90	1,08	3,47	52,21	12,65
T3B4	20,40	1,09	3,49	48,63	12,85
T4B2	20,40	1,08	3,53	50,52	12,36
T4B4	21,20	1,09	3,51	47,79	13,20
T5B2	21,10	1,09	3,51	51,37	12,77
T5B4	21,00	1,09	3,49	50,31	12,90
T6B2	21,30	1,09	3,44	56,63	12,74
T6B4	21,80	1,09	3,46	51,37	13,13
T7B2	20,40	1,08	3,48	51,58	12,38
T7B4	20,90	1,09	3,44	52,63	12,87
T8B2	20,60	1,09	3,50	54,10	12,30
T8B4	20,90	1,09	3,52	54,31	12,16
T9B2	20,00	1,08	3,45	50,52	12,31
T9B4	21,00	1,09	3,46	51,58	12,94
T10B2	21,10	1,08	3,50	49,05	12,33
T10B4	20,70	1,09	3,51	54,10	12,92
Cabernet Sauvignon ***					
C1	19,00	1,08	3,96	67,10	12,11
C2	19,00	1,08	3,69	66,51	12,10
C3	17,40	1,07	3,83	77,96	11,32
C4	18,30	1,08	3,64	72,83	12,03
C5	17,80	1,07	3,91	66,91	11,84

* (A) refere-se a amostras de vinho que foram feitas a partir de uvas colhidas a 170 m e (B) designa amostras de vinho que foram feitas a partir de uvas colhidas a 180 m.

**colheita realizada em 18/02/2014

***colheita realizada em 19/02/2014

Anexo IV. Descritores consensualmente desenvolvidos pela equipe julgadora para descrever as características sensoriais das amostras de vinho Merlot, com suas respectivas definições e referências de intensidade. Os mesmos descritores foram selecionados para as amostras de Cabernet Sauvignon com exceção de aroma de caramelo e defeito em boca que foram eliminados.

APARÊNCIA		
INTENSIDADE DE COR	Concentração de pigmentos da amostra (no caso do vinho tinto, basicamente antocianinas e seus produtos de reação), independentemente da tonalidade resultante do conjunto de tais pigmentos.	
Referências	Pouco intensa	Diluição 1:1 de amostra de vinho T2, amostra de menor intensidade de cor em água.
	Muito intensa	Vinho Petit Verdot com intensidade de cor característica de vinhos elaborados com uvas de variedades tintórias, superior a amostra de maior intensidade de cor, misturado com amostra de vinho T8 de maior intensidade na proporção 1:1
TONALIDADE VERMELHO-PÚRPURA	Intensidade da tonalidade vermelho-púrpura no vinho.	
Referências	Pouco intensa	Livro de cor Munsell 10RP 5/10
	Muito intensa	Livro de cor Munsell 10RP 1/4
BRILHO	Qualidade do vinho de apresentar reflexão da luz, que pode ser mais ou menos intensa	
Referências	Pouco brilhante	Vinho não filtrado, em elaboração
	Muito brilhante	Vinho cv. Merlot safra 2014, elaborado com 10 dias de maceração, permanecendo no tanque de inox para estabilização durante 12 meses, seis dos quais em câmara fria a 0,0°C.
AROMA		
INTENSIDADE AROMÁTICA	Concentração de compostos voláteis da amostra (no caso do vinho tinto, basicamente ésteres, aldeídos, álcoois), cujo efeito é captado pelos órgãos olfativos do degustador. Excluem-se desde conceito os compostos voláteis indesejáveis, resultantes de problemas de matéria-prima ou tecnológicos.	
AROMA INDESEJÁVEL	Concentração de compostos voláteis indesejáveis no vinho, resultante de problemas da matéria-prima ou tecnológicos, produzindo notas como: esmalte, tinta, solvente, pano sujo, lodo, aventado, vinagre, acetona, madeira velha, rolha, plástico, ovo podre, couro cru, animal, suor, petróleo, gasolina, querosene, diesel e SO ₂ (250 mg/100 mL).	
AROMA DE FRUTAS VERMELHAS	Aroma que lembra framboesa, cereja, ameixa, amora silvestre e/ou morango.	
Referências	Nenhum	Água destilada
	Intenso	20 g de ameixa fresca picada; ou 20 g de morango fresco amassado; ou 40 mL de suco integral de framboesa; ou 40 mL de suco integral de amora silvestre; ou 40 mL de chá de amora silvestre marca Casino®, feito de acordo com a recomendação do fabricante; ou 20g de cereja em calda marca Paganini, Itália; ou 40 mL de vinho Merlot com 4 g de cereja + 4 g de morango + 10 mL suco de amora +

10 mL de suco de framboesa.		
AROMA DE FRUTAS SECAS	Aroma que lembra frutas secas (como ameixa seca ou uva passa), compota e/ou licor.	
Referências	Nenhum	Água destilada
	Intenso	12g de ameixa seca triturada; ou 22g de uva passa escura triturada; ou 23g de geleia de morango marca Simon's®; ou 50 ml de vinho Merlot com 12g de uva passa e 12 g de ameixa seca.
AROMA ALCÓOLICO	Aroma característico do álcool etílico, que provoca ardência devido ao etanol	
Referências	Fraco	Solução com 9% de álcool etílico em água destilada
	Intenso	Solução com 14% de álcool etílico em água destilada
AROMA HERBÁCEO	Aroma seco, que lembra sarmento seco de videira e/ou vime	
Referências	Nenhum	Água destilada
	Intenso	5,3g de sarmento de videira cortado e colocado em estufa a 40°C durante 12h; ou 5g de vime cortado e colocado em estufa a 40°C durante 12h; ou 1g de leite de mamão verde; ou 30ml de vinho Merlot + 0,4g de leite de mamão verde; ou 30 ml de vinho Merlot + 1,6g de sarmento seco macerado por 12h
AROMA DE ESPECIARIAS	Aroma que lembra especiarias como pimenta do reino, fungo seco, ou manjerição seco	
Referências	Nenhum	Água destilada
	Intenso	7g de cogumelo funghi desidrato e triturado; ou 1g de pimenta do reino moída; ou canela em pau; ou cravo da índia; ou 30 mL de vinho Merlot + 2g de fungo seco + 0,2g de pimenta do reino.
AROMA VEGETAL	Aroma que lembra feijão verde cozido	
Referências	Nenhum	Água destilada
	Intenso	26 g de feijão verde cozido em água destilada; ou 30 mL de vinho + 11g de feijão verde cozido em água destilada
AROMA CAMELIZADO	Aroma doce e que lembra melado de cana e mel	
Referências	Nenhum	Água destilada
	Intenso	20 g de melado de cana; ou 27 g de mel puro; ou 30 mL de vinho Merlot + 9 g de melado de cana; ou 30 mL de vinho Merlot + 17 g de mel.
SABOR E SENSÇÕES BUCAIS DE TEXTURA		
PERSISTÊNCIA	Deve ser avaliada imediatamente após a passagem do vinho em boca, quando o degustador engole uma pequena porção da amostra, rejeita o restante e expira pela boca e pelo nariz simultaneamente. É o tempo em que a sensação retronasal (percepção aromática/gustativa/tátil) se faz sentir até dissipar-se completamente. Dura poucos segundos e pode variar do simples ao quádruplo.	
ACIDEZ	Gosto “azedo” associado aos ácidos tartárico, málico, láctico e/ou cítrico.	
Referências	Pouca	Solução aquosa de ácido tartárico a 0,05%
	Muita	Solução aquosa de ácido tartárico a 0,10%
AMARGOR	Gosto “amargo” associado à solução de cafeína.	
Referências	Pouco	Solução aquosa de cafeína a 0,06%

	Muito	Solução aquosa de cafeína a 0,1%
ADOCICADO	Leve presença de gosto “doce” associado a açúcares no vinho.	
	Nenhum	Água destilada
Referências		
	Muito	Solução aquosa de sacarose a 0,8%
DEFEITO EM BOCA	Presença em boca de notas de sabor de defeito no vinho, como reduzido, SO ₂ , ou ácido acético. Resultantes da concentração de compostos voláteis indesejáveis no vinho, que se formaram em decorrência de problemas da matéria-prima ou tecnológicos.	
Referências		
ADSTRINGÊNCIA	Sensação bucal de “secura” e “amarração”	
	Pouca	Solução aquosa com 0,1 % de ácido tânico
Referências		
	Muita	Solução aquosa com 0,3 % de ácido tânico
CORPO	Sensação de volume na boca.	
	Pouco	Amostra de vinho tinto de menor intensidade de corpo e menor IPT* diluída em água mineral na proporção 1:1
Referências		
	Muito	Vinho Petit Verdot com IPT igual a T8.
HARMONIA	É a sensação agradável que tem o degustador ao degustar um vinho cujos principais componentes estão em harmonia, isto é, sem que nenhum deles sobressaia-se em detrimento dos outros.	
OLFATO GUSTATIVA		

*IPT = Índice de polifenóis totais

Anexo V. Ficha de Avaliação Descritiva Quantitativa desenvolvida consensualmente pela equipe de julgadores das amostras de vinho Merlot na presente pesquisa (foram eliminados os atributos de aroma de caramelo e defeito em boca para as amostras de Cabernet Sauvignon).

Nome: _____ Repetição: _____ Amostra: _____

Intensidade de cor	_____	
	Pouco intensa	Muita intensa
Tonalidade vermelha-purpura	_____	
	Pouco intensa	Muita intensa
Brilho	_____	
	Pouco brilhante	Muito brilhante
Intensidade aromática	_____	
	Neutra	Intensa
Aroma indesejável	_____	
	Nenhum	Intenso
Descrever os aromas indesejáveis: _____		
Aroma de frutas vermelhas	_____	
	Nenhum	Intenso
Aroma de frutas secas	_____	
	Nenhum	Intenso
Aroma alcóolico	_____	
	Fraco	Intenso
Aroma herbáceo	_____	
	Nenhum	Intenso
Aroma de especiarias	_____	
	Nenhum	Intenso
Aroma vegetal	_____	
	Nenhum	Intenso
Aroma caramelizado/ doce	_____	
	Nenhum	Intenso

Outros aromas: Se sentir, por favor, especifique quais: _____

Persistência

Pouca

Muita

Acidez

Pouca

Muita

Amargor

Pouco

Muito

Adocicado

NenhumMuito

Defeito em boca

Pouco

Muito

Descrever as notas de sabor indesejáveis: _____

Adstringência

Pouca

Muita

Corpo

Pouco

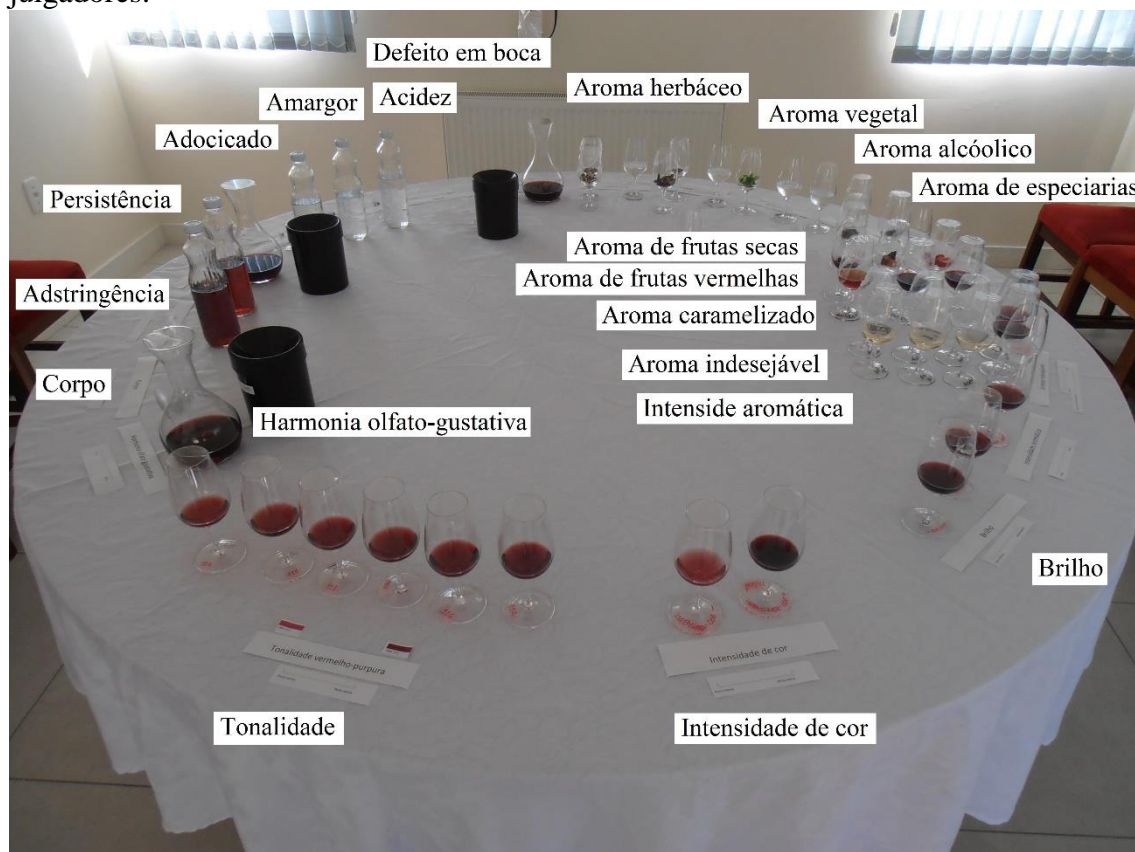
Muito

Harmonia olfato gustativa

Pouca

Muita

Anexo VI. Mesa com as referências de aroma, sabor e aparência para o treinamento dos julgadores.



Anexo VII. Média das notas dos atributos de aparência, sabor/sensação bucal e aroma para cada vinho Merlot avaliados pelo painel sensorial treinado (10 juízes, 6 repetições/amostra).

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
BLOCO 2										
Intensidade de cor	6,4abc	1,9f	4,9d	4,6de	5,8c	6,1bc	4,7de	6,8a	6,7ab	4,2e
Tonalidade vermelho-púrpura	6,3abc	2,4g	5,2de	4,8ef	5,9cd	6,2bc	4,7ef	7,0a	6,9ab	4,4f
Brilho	5,3b	6,7a	5,8ab	5,7b	5,3b	5,8ab	5,8ab	5,4b	5,4b	5,6b
Intensidade aromática	6,1a	4,7cd	5,4abc	5,2bc	5,4abc	5,7ab	4,8cd	5,2bc	5,1bcd	4,3d
Aroma indesejável	0,2d	2,8a	0,2d	1,0bc	0,5bcd	0,4cd	2,9a	0,7bcd	1,3b	3,0a
Aroma de frutas vermelhas	5,1a	2,4e	4,4ab	4,0bc	4,7ab	4,6ab	3,0de	4,3abc	3,5cd	2,2e
Aroma de frutas secas	2,9a	2,0cd	2,6abc	2,7abc	2,8ab	2,7abc	1,7d	2,5abc	2,1bcd	1,7d
Aroma alcóolico	3,9a	2,8b	3,3ab	3,1b	3,2ab	3,2ab	2,7b	3,3ab	3,1b	2,8b
Aroma herbáceo	1,6cd	2,9b	2,0bc	2,1bc	1,5cd	0,9d	2,4ab	1,6cd	1,8bc	2,8a
Aroma especiarias	2,2a	1,6a	2,0a	1,9a	1,8a	1,7a	1,4a	1,9a	1,5a	1,7a
Aroma vegetal	1,7bcd	2,5a	1,4bcd	1,6bcd	1,3dc	1,2d	1,9abc	1,3dc	1,8abcd	2,1ab
Aroma caramelizado	1,7ab	1,1bc	1,5abc	1,5abc	1,7ab	1,8a	1,0c	1,6abc	1,2abc	1,0c
Persistência	5,5a	3,4e	5,3abc	4,6cd	5,4ab	5,1abcd	4,7bcd	5,6a	5,4ab	4,4d
Acidez	4,2a	3,4b	3,7ab	3,78ab	3,7ab	4,3a	3,2b	3,9ab	3,9ab	3,2b
Amargor	2,2bc	2,9ab	2,3bc	2,7abc	2,5bc	2,6abc	2,9ab	2,0c	2,9ab	3,3a
Adocicado	2,7a	2,2a	2,7a	2,2a	2,6a	2,6a	2,3a	2,7a	2,3a	2,2a
Defeito em boca	0,9b	2,4a	0,7b	1,2b	0,8b	1,1b	2,1a	0,7b	1,0b	2,6a
Adstringência	3,9a	2,9a	3,9a	3,9a	3,9a	4,1a	3,8a	4,0a	4,1a	3,9a
Corpo	5,0a	2,1e	4,6abc	4,2bc	4,9ab	5,0a	4,1cd	5,1a	4,9ab	3,4d
Harmonia olfato-gustativa	5,3a	3,0d	5,1ab	4,1bc	5,0ab	4,8abc	3,9cd	5,0ab	4,5abc	3,0d
BLOCO 4										
Intensidade de cor	5,7cde	2,2g	4,6f	6,0bcd	6,4ab	6,3bc	4,7f	7,1a	5,6de	5,2ef
Tonalidade vermelho-púrpura	5,9bcd	3,1f	5,0e	6,3b	6,5ab	6,5ab	5,4de	7,0a	6,2bc	5,5cde

Brilho	6,1ab	6,7a	6,4ab	6,0ab	5,8b	6,1ab	6,6ab	5,9b	6,23ab	6,3ab
Intensidade aromática	5,0abcd	4,6cd	5,4ab	5,3abc	4,9abcd	4,9abcd	4,7bcd	5,5a	4,5d	5,0abcd
Aroma indesejável	0,2e	1,0bc	0,5de	0,5de	0,3de	0,5de	1,9a	0,8bcd	1,2b	2,0a
Aroma de frutas vermelhas	4,3a	3,4bcd	4,3a	4,0abc	3,9abc	4,1abc	2,3e	3,9abc	3,4cd	3,0de
Aroma de frutas secas	2,6a	2,4ab	2,6a	2,5ab	2,3ab	2,2abc	1,5d	2,6a	1,9bcd	1,6d
Aroma alcóólico	2,8a	2,7a	2,2ab	2,4ab	2,2ab	2,21ab	1,8b	2,7a	2,1ab	2,4ab
Aroma herbáceo	1,5ab	2,1a	1,7ab	1,4ab	1,2b	1,0b	1,9a	1,5ab	1,4ab	1,7ab
Aroma especiarias	1,9a	2,0a	1,8a	1,7a	1,6a	1,5a	1,4a	2,0a	1,7a	1,7a
Aroma vegetal	1,2bcd	1,8ab	1,5abcd	1,1bc	1,1bc	0,9d	1,9a	1,5abcd	1,6abc	1,9a
Aroma caramelizado	1,5abc	1,6abc	1,7ab	1,5abc	1,4abc	1,2bcd	1,1cd	1,8a	1,4abcd	0,9d
Persistência	4,7abc	3,9d	4,4cd	5,1abc	5,3ab	5,1abc	4,6bcd	5,5a	4,9abc	4,7abc
Acidez	4,3ab	3,6b	4,0ab	4,6a	4,4a	4,6a	4,0ab	4,4a	4,6a	4,5a
Amargor	1,8b	2,3ab	2,2ab	1,9b	2,0ab	1,9b	2,3ab	2,2ab	2,5ab	2,7a
Adocicado	2,4a	2,0ab	2,0ab	2,4a	2,5a	2,5a	1,7b	2,5a	2,0ab	2,1ab
Defeito em boca	0,6d	1,1abcd	1,0bcd	0,8bcd	0,7cd	0,9bcd	1,4ab	1,1abcd	1,2abc	1,6a
Adstringência	3,0bc	2,9c	3,5abc	3,8ab	3,4abc	3,7abc	3,6abc	4,0a	4,0a	3,6abc
Corpo	4,5abc	2,9d	4,1c	5,0a	5,1a	4,9ab	4,1c	5,2a	4,5abc	4,2bc
Harmonia olfato-gustativa	5,1ab	3,5d	4,8ab	5,0ab	5,3a	5,0ab	3,9cd	5,1ab	4,4bc	3,9cd

*Médias com letra em comum em uma mesma coluna não diferem entre si segundo o teste de médias de Tukey ($p < 0.05$)

Anexo VIII. Compostos tentativamente identificados dos vinhos Cabernet Sauvignon, elaborados com uvas cultivadas em diferentes vinhedos da Campanha Gaúcha e analisados por HS-SPME-GC×GC/TOFMS (condições experimentais no item 3.5.5).

Nº	Composto ^{a,b}	CAS ^c	¹ t _R	² t _R	RI _{exp} ^d	RI _{WAX} ^e	s/n ^f	S ^g	RI _{exp} ^d	RI _{DB-5} ^e
ácidos										
a	ácidoacético (12)	64-19-7	26,83	1,79	1458	1451	83552	958		
2	ácido propanoico (17)	79-09-4	30,57	1,77	1550	1535	544	829		
3	ácido 2-metil-propanoico *	79-31-2	31,73	1,83	1579	1566	2912	890		
b	ácido butanoico (22)	107-92-6	34,07	1,82	1639	1630	2628	863		
4	ácido3-metil-butanoico (24)*	503-74-2	35,58	1,89	1679	1667	17270	892	860	869
5	ácido2-metil-butanoico (24)	116-53-0	35,58	1,90	1679	1686	11389	921		
c	ácido hexanoico (29)*	142-62-1	41,88	1,97	1853	1855	57163	918	1011	1013
7	ácido2-etil-hexanoico (48)	149-57-5	45,38	2,01	1955	1969	164	754		
8	ácidoheptanoico	111-14-8	45,50	1,96	1958	1950	359	795		
9	ácido 2-hexenoico	13419-69-7	46,08	1,91	1976	1971	567	892		
10	ácido octanoico (35)*	124-07-2	49,00	2,10	2067	2069	82139	913	1205	1201
11	ácido decanoico	334-48-5	55,42	2,16	2280	2269	20025	925	1380	1366
12	ácido9-decenoico	14436-32-9	57,17	2,07	2340	2348	186	826		
14	ácido benzenocarboxílico	65-85-0	59,62	1,79	2424	2423	622	888		
15	ácido dodecanoico *	143-07-7	60,32	1,91	2448	2449	686	832		
álcoois										
198	2-metil-2-propanol	75-65-0	5,13	2,26	905	916	5650	912		
16	etil álcool	64-17-5	5,25	1,98	921	932	57205	916		
e	1-propanol (1)	71-23-8	8,87	2,08	1027	1030	11016	970		
199	2-metil-3-buten-2-ol	115-18-4	8,97	2,19	1032	1036	608	750		
f	2-metil-1-propanol	78-83-1	11,20	2,13	1106	1090	4319	791		
200	2-metil-2-pentanol	590-36-3	11,55	2,45	1114	1112	528	750		
18	2-propen-1-ol	107-18-6	12,13	1,94	1126	1124	428	750		

19	2-pentanol	6032-29-7	12,37	2,26	1132	1130	646	750		
20	1-butanol	71-36-3	13,30	2,17	1153	1149	10305	933		
201	3-hexanol (42)	623-37-0	15,40	2,51	1200	1192	59	750		
23	2-metil-1-butanol (5)	137-32-6	15,87	2,35	1210	1204	20230	822		
g	3-metil-1-butanol (5) *	123-51-3	16,33	2,38	1221	1208	264	896	767	773
24	2-hexanol	626-93-7	16,57	2,47	1226	1226	394	762		
25	3-metil-3-buten-1-ol (6)	763-32-6	17,73	2,20	1251	1240	520	870		
26	1-pentanol (6)	71-41-0	17,85	2,28	1254	1256	575	750		
202	(S)-2-heptanol	6033-23-4	20,88	2,63	1321	1318	1473	910		
31	(Z)-2-penten-1-ol (8)	1576-95-0	21,00	2,18	1324	1317	313	750		
32	2-metil-2-buten-1-ol (8)	4675-87-0	21,00	2,20	1324	1334	321	750		
33	3-metil-1-pentanol	589-35-5	21,23	2,40	1329	1343	3830	923	848	858
29	4-metil-1-pentanol	626-89-1	22,40	2,50	1355	1365	18695	883		
34	1-hexanol *	111-27-3	22,28	2,42	1353	1371	675	856	872	886
35	(E)-3-hexen-1-ol (9)	928-96-1	22,87	2,39	1366	1366	2012	926		
36	3-etoksi-1-propanol	111-35-3	23,33	2,39	1376	1364	1016	843		
203	(Z)-3-hexen-1-ol	928-96-1	23,80	2,35	1387	1387	904	920		
37	(E)-2-hexen-1-ol	928-95-0	25,20	2,30	1419	1409	784	828		
204	(R)-2-octanol	5978-70-1	25,32	2,80	1422	1418	582	750		
39	1-octen-3-ol	3391-86-4	26,60	2,61	1453	1456	1887	899		
40	1-heptanol (12)	111-70-6	26,83	2,59	1458	1467	1362	898		
205	6-metil-5-hepten-2-ol	1569-60-4	27,18	2,69	1467	1468	94	750		
155	2,6-dimetil-7-octen-2-ol (13)	18479-58-8	27,42	3,04	1472	1474	179	750		
41	2-etil-1-hexanol	104-76-7	28,23	2,71	1492	1491	589	849		
42	4-hepten-1-ol (44)	20851-55-2	28,82	2,48	1506	1502	184	776		
206	(S)-3-etil-4-metilpentanol	0-00-0	29,05	2,66	1512	1507	1494	899		
43	2-nonanol	628-99-9	29,40	2,98	1521	1521	2419	864		
h	2,3-butanodiol	513-85-9	30,33	2,01	1544	1545	102663	939		
i	1-octanol	111-87-5	31,03	2,70	1562	1558	1939	902	1076	1068

44	1,3-butanodiol	19132-06-0	31,85	1,98	1582	1578	63010	952		
207	(E)-2-octen-1-ol	26001-58-1	33,25	2,57	1618	1620	43	750		
45	2-(2-etoxietoxi)-etanol	111-90-0	33,37	2,51	1621	1619	353	837		
j	1-nonanol *	143-08-8	35,00	2,84	1664	1676	1268	912		
46	(6Z)-nonen-1-ol (25)	35854-86-5	37,10	2,76	1720	1714	430	874		
47	2-undecanol (25)	1653-30-1	37,22	3,30	1723	1724	859	752		
208	(E,Z)-3,6-nonadien-1-ol	56805-23-3	38,38	2,66	1755	1762	75	779		
k	1-decanol	143-08-8	38,85	2,98	1768	1781	455	872		
48	(Z)-4-decen-1-ol (46)	57074-37-0	40,02	2,89	1800	1797	138	814		
49	2-dodecanol	1120-06-5	40,83	3,45	1824	1820	481	750		
53	benzil álcool (32)*	100-51-6	42,93	2,24	1883	1869	14961	931		
l	feniletil álcool (33)*	60-12-8	44,22	2,53	1921	1914	397	757	1117	1118
54	1-dodecanol *	112-42-5	45,85	3,27	1969	1977	996	919		
55	1-tridecanol (35)	112-70-9	49,12	3,41	2071	2063	349	908		
56	1-tetradecanol	112-70-9	52,38	3,53	2178	2175	63	750		
57	1-hexadecanol	36653-82-4	58,33	3,66	2381	2382	42	745		
aldeídos										
58	2-propenal	107-02-8	3,85	2,02	894	876	660	720		
59	3-metil-butanal	590-86-3	4,90	2,74	913	900	561	818		
60	2-butenal (1)	123-73-9	8,63	2,63	1027	1037	98	750		
61	3-metil-2-butenal (42)	107-86-8	15,40	2,97	1200	1202	173	761		
197	octanal (40)	124-13-0	19,37	4,26	1280	1282	140	780		
63	nonanal	124-19-6	24,03	4,45	1393	1388	114	826		
64	decanal	112-31-2	28,47	4,62	1498	1494	103	821		
65	benzaldeído (15)	100-52-7	29,52	2,97	1524	1513	37637	936		
209	2-metil-benzaldeído	529-20-4	33,48	3,20	1625	1621	87	836		
67	benzenoacetaldeído	122-78-1	34,42	2,97	1649	1631	8507	945		
210	4-etil-benzaldeído	4748-78-1	37,80	3,42	1739	1730	169	864		
70	3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-yl)-2-	4951-40-0	44,92	3,58	1942	1952	53	750		

	propenal									
	ésteres									
211	acetato de metila	79-20-9	3,50	2,09	840	827	1469	857		
73	acetato de etila	141-78-6	4,20	2,47	905	887	20051	916		
m	propanoato de etila	105-37-3	6,07	3,31	955	953	683	759		
212	2-metil-propanoato de etila	97-62-1	6,42	3,41	960	968	544	802		
213	acetato de propila	109-60-4	6,53	3,00	966	972	265	759		
74	2-propenoato de etila	140-88-5	7,12	2,86	971	980	232	750		
75	acetato de 2-metilpropila	110-19-0	7,70	3,39	1002	1011	825	843		
n	butanoato de etila	105-54-4	8,52	3,74	1021	1023	2768	918	804	804
76	2-metil-butanoato de etila	7452-79-1	9,10	4,20	1033	1036	191	851	850	849
77	3-metil-butanoato de etila *	108-64-5	9,68	4,08	1037	1053	275	790	854	858
214	formato de 3-metilbutila	110-45-2	9,80	3,15	1039	1042	208	750		
215	acetato de 3-metilbutila	123-92-2	11,78	4,12	1119	1124	36937	882	878	869
216	methyl hexanoato de metila (41)	106-70-7	14,70	4,16	1185	1183	253	845		
78	2-metil-propanoato 3-metilbutila	03-01-50	14,93	5,43	1191	1187	44	750		
79	hexanoato de etila *	123-66-0	16,92	4,81	1234	1238	35647	932	1002	998
217	butanoato de 3-metilbutila (43)	2445-69-4	18,32	5,28	1265	1259	74	750		
80	acetato de hexila *	142-92-7	18,67	4,40	1273	1276	947	904		
81	2-oxo-propanoato de etila (7)	617-35-6	18,90	2,68	1277	1268	153	750		
p	(Z)-3-hexenoato de etila	64187-83-3	20,07	4,14	1303	1291	61	750		
218	heptanoato de etila	106-30-9	21,47	4,96	1335	1336	245	888		
82	2-hexenoato de etila	27829-72-7	21,93	4,40	1346	1329	1654	881		
83	2-hidroxi-propanoato de etila	687-47-8	22,05	2,39	1347	1334	28261	890	816	815
84	octanoato de metila	111-11-5	23,92	4,65	1390	1378	1291	874		
85	2-hidroxi-3-metil-butanoato de etila	07-06-41	25,55	2,74	1428	1422	193	840		
q	octanoato de etila (11)*	106-32-1	25,90	5,28	1437	1424	273	829	1199	1197
86	hexanoato de isopentila (12)	2198-61-0	26,83	5,74	1460	1452	728	800		
219	7-octenoato de etila	35194-38-8	28,00	4,55	1487	1478	88	750		

87	3-hidroxi-butanoato de etila (15)	5405-41-4	29,52	2,42	1524	1518	710	843		
88	nonanoato de etila	123-29-5	30,10	5,28	1539	1526	447	750		
89	2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila (17)	10348-47-7	30,45	2,79	1547	1547	2658	889		
220	caprilato de isobutila (45)	03-06-61	30,68	5,84	1554	1550	122	785		
90	lactato de isoamila	19329-89-6	31,50	2,74	1574	1570	20418	817		
221	decanoato de metila	110-42-9	32,43	4,95	1598	1593	587	846		
92	metil butanodioato de etila (22)	627-73-6	34,18	3,07	1643	1632	1586	906		
r	decanoato de etila (22)*	110-38-3	34,18	5,48	1644	1638	52901	907	1397	1395
93	octanoato de 3-metilbutila	2035-99-6	34,88	5,96	1662	1658	811	853	1448	1444
94	benzoato de etila (23)	93-89-0	35,23	3,59	1670	1664	712	907		
s	butanodioato de dietila(24) *	123-25-1	35,70	3,35	1682	1690	36	910	1185	1176
96	9-decenoato de etila	67233-91-4	36,17	4,84	1695	1711	2219	836	1389	1389
222	acetato de fenilmetila	140-11-4	37,68	3,24	1736	1726	84	750		
97	2-hidroxi-benzoato de metila	119-36-8	39,20	3,26	1778	1775	283	903		
98	pentanodioate de dietila	818-38-2	39,50	3,48	1788	1780	150	790		
t	benzenoacetato de etila (27)	101-97-3	39,67	3,55	1791	1783	4786	933	1246	1246
99	formato de 2-feniletila (27)	104-62-1	39,67	3,08	1791	1784	563	874		
223	isobutil succinato de etila (46)	123-25-1	40,02	3,71	1801	1791	6808	840		
100	dodecanoato de metila (47)	111-82-0	40,13	5,22	1805	1793	2349	902		
101	2-hidroxi-benzoato de etila	118-61-6	40,48	3,53	1814	1798	62	750		
u	acetato de 2-feniletila (28) *	103-45-7	40,72	3,50	1821	1829	20775	877	1258	1258
102	dodecanoato de etila *	106-33-2	41,65	5,62	1848	1835	763	871	1597	1594
103	pentadecanoato de 3-metilbutila	2306-91-4	42,23	6,15	1865	1859	146	750		
104	2-metil-propanoato de 2-feniletila (32)	103-48-0	42,93	4,08	1884	1877	177	750		
x	ethyl tetradecanoato de etila	124-06-1	48,42	5,85	2050	2065	182	750		
107	3-fenil-2-propenoato etila	103-36-6	51,10	3,44	2135	2149	64	750		
w	hexadecanoato de metila	1731-84-6	53,55	5,65	2218	2213	70	750		
109	hexadecanoate de etila	628-97-7	54,72	6,00	2258	2246	309	836		

110	hidrogen succinato de etila	1070-34-4	58,57	1,88	2388	2395	58333	928		
	furanos									
224	2-metil-furano	534-22-5	4,43	2,34	880	863	92	750		
225	2,5-dimetil-furano	625-86-5	6,53	2,91	930	949	41	750		
112	2-pentil-furano	3777-69-3	16,68	4,50	1229	1231	175	750		
113	furfural (13)	98-01-1	27,30	2,39	1469	1462	3126	953		
116	2-furancarboxilato de etila (21)	614-99-3	33,72	2,92	1631	1618	667	849	1057	1053
117	2-furanmetanol (23) *	98-00-0	35,23	2,02	1670	1661	62	750		
226	5-etoxidihidro-2(3H)-furanona	932-85-4	37,45	2,84	1729	1728	260	857		
	cetonas									
y	2,3-butanodiona	431-03-8	6,65	2,29	980	977	2255	920		
120	2,3-pentanodiona	600-14-6	9,45	2,64	1048	1055	1031	765		
121	(E)-3-penten-2-ona	3102-33-8	12,25	2,88	1129	1126	91	758		
123	ciclopentanona	120-92-3	14,58	3,36	1182	1192	51	750		
124	3-hidroxi-2-butanona (40)	513-86-0	19,37	2,18	1287	1304	1652	925		
126	2-metil-2-ciclopenten-1-ona (9)	1120-73-6	22,87	3,33	1366	1357	93	750		
227	2,5-hexanodiona (44)	110-13-4	28,82	2,78	1506	1505	232	870		
228	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	2758-18-1	29,17	3,11	1515	1513	37	750		
229	3-metil-2-ciclohexen-1-ona	1193-18-6	32,08	3,75	1589	1595	89	750		
129	acetofenona	98-86-2	34,53	3,11	1652	1649	296	854		
230	1-(4-metilfenil)-etanona	122-00-9	39,08	3,33	1775	1778	45	758		
231	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	21835-01-8	44,33	4,18	1925	1924	79	750		
	lactones									
238	dihidro-5,5-dimetil-2(3H)-furanona	3123-97-5	32,20	2,88	1595	1615	60	750		
131	butirolactona (21)	96-48-0	33,72	2,61	1633	1635	6814	963		
232	tetrahidro-2H-piran-2-ona	542-28-9	40,25	2,84	1805	1785	138	760		
134	5-butildihidro-2(3H)-furanona [γ-octalactona] (33)	104-50-7	44,22	3,30	1918	1911	80	750		
233	tetrahidro-6-propil-2H-piran-2-ona	698-76-0	45,73	3,32	1966	1947	54	750		

135	dihidro-5-pentil-2(3H)-furanona	104-61-0	47,83	3,30	2030	2010	1532	880		
136	pantolactona	5405-40-3	48,07	2,09	2037	2033	254	900		
	fenóis									
139	fenol	108-95-2	47,37	1,93	2015	2015	638	910		
140	4-etil-2-metoxi-fenol	2785-89-9	47,95	2,68	2034	2033	508	895		
141	4-metil-fenol	108-39-4	49,82	2,01	2092	2094	45	750		
234	3-metil-fenol	108-39-4	50,05	2,00	2100	2102	68	750		
142	4-etil-fenol *	123-07-9	52,62	2,07	2184	2190	4700	920		
143	2-(1,1-dimetiletil)-4-metil-fenol	2409-55-4	54,37	2,35	2244	2235	44	750		
145	2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol	96-76-4	56,70	2,60	2324	2321	222	870		
	terpenos									
146	2-metil-5-(1-metiletil)- biciclo[3.1.0]hex-2-eno [tujeno]	02-05-67	7,93	5,46	1012	1020	595	874		
235	7-metil-3-metileno-1,6-octadieno [mirceno]	123-35-3	13,25	5,34	1154	1165	1914	872		
148	(S)-1-metil-4-(1-metiletenil)- ciclohexeno [limoneno] (41)	5989-54-8	14,70	6,04	1186	1198	23096	926		
149	eucaliptol *	470-82-6	15,17	6,49	1196	1209	504	880		
151	(Z)-3,7-dimetil-1,3,6-octatrieno [β - ocimeno]	3338-55-4	17,50	5,15	1247	1238	504	854		
152	1-metil-2-(1-metiletil)-benzeno [<i>p</i> - cimeno] (43)	527-84-4	18,32	5,09	1265	1266	29823	833		
153	1-metil-4-(1-metiletilideno)- ciclohexeno [α -terpinolene] (7)	586-62-9	18,78	6,02	1276	1280	4166	915		
154	1-metil-4-(1-metiletenil)-benzeno [<i>p</i> - cimeneno] (11)	1195-32-0	25,90	4,22	1437	1433	2047	944		
157	3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol [linalol] (45)	78-70-6	30,68	2,95	1553	1555	1315	891	1101	1096
159	4-metil-1-(1-metiletil)-3-ciclohexen-1- ol [4-terpinenol]	562-74-3	32,67	3,67	1604	1602	762	861		

161	3,7-dimetil-1,5,7-octatrien-3-ol [hotrienol]	29957-43-5	33,13	2,82	1615	1611	59	750		
162	(1à,2à,5à)-5-metil-2-(1-metiletil)- ciclohexanol [mentol] (22)	490-99-3	34,18	3,21	1643	1637	48	750		
164	(S)-2-metil-5-(1-metiletil)-2- ciclohexen-1-ona [p-ment-6-en-2-ona]	499-71-8	35,47	4,34	1677	1669	46	750		
166	3-metil-6-(1-metiletil)-2-ciclohexen-1- ona [isopiperitona] (25)	89-81-6	37,22	4,10	1723	1730	161	810		
z	2-metil-5-(1-metiletenil)-2-ciclohexen- 1-ona [carvona]	99-49-0	37,57	3,90	1733	1748	286	883		
236	6-eteniltetrahidro-2,2,6-trimetil-2H- piran-3-ol [óxido de linalol (piranoide)]	14049-11-7	37,87	2,91	1740	1720	66	750		
196	1,2-dihidro-1,1,6-trimetil-naftaleno [TDN]	30364-38-6	37,92	4,96	1743	1751	48	750		
171	(R)-3,7-dimetil-6-octen-1-ol [citronelol] *	1117-61-9	38,97	2,85	1771	1778	3050	918	1234	1225
172	(Z)-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol [nerol] (47)	106-25-2	40,13	2,83	1804	1798	100	769		
173	(1à,3à,5à)-4-metilen-1-(1-metiletil)- biciclo[3.1.0]hexan-3-ol [sabinol]	09-02-10	40,37	2,92	1810	1800	481	868		
174	(E)-1-(2,6,6-trimetil-1,3- ciclohexadien-1-il)-2-buten-1-ona [β- damascenona](28) *	23726-93-4	40,72	4,47	1821	1831	2721	871	1384	1384
176	3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol [geraniol] (29) *	624-15-7	41,88	2,80	1854	1853	960	869		
177	(Z)-6,10-dimetil-5,9-undecadien-2- ona[geranil acetona] (29)	3879-26-3	42,00	4,39	1858	1856	73	750		
178	[S-(Z)]-3,7,11-trimetil-1,6,10- dodecatrien-3-ol [nerolidol]	142-50-7	48,30	3,69	2045	2039	64	813		
237	2-metil-5-(1-metiletil)-fenol [timol]	499-75-2	53,78	2,29	2224	2205	445	799		

sulfurados

188	metil tiolacetato	1534-08-3	8,98	2,88	1034	1050	38	750
189	dihidro-2-metil-3(2H)-tiofenona	13679-85-1	29,75	3,25	1530	1518	4474	898
190	2-(metiltio)-etanol	5271-38-5	29,87	2,22	1532	1516	138	750
191	etil 3-(metiltio)propanoato	13327-56-5	31,38	3,50	1571	1560	1064	868
α	3-(metiltio)-1-propanol (25)	505-10-2	37,22	2,31	1723	1721	7440	914
193	benzotiazol (48)	95-16-9	45,38	3,19	1956	1956	156	750

^aCompostos detectados por GC-O foram identificados conforme a Tabela 5 e os demais seguem a numeração de 1 a 237.

^bCoeluições numeradas de 1 a 48 e o número está escrito entre parenteses depois do nome do composto. Quando os compostos apresentam o mesmo número, eles coeluíram na ¹D.

*Compostos positivamente identificados e empregados nas curvas de calibração; nd: composto não detectado; nf: RI não foi encontrado na literatura

^cCAS: Chemical Abstract Service.

^dRI exp: Índice de retenção calculado usando n-alcanos (C9-C24) em conjunto de coluna DB-Wax (100% polyethyleneglycol) \times DB-17 ms (50%-phenyl methylpolysiloxane) ou coluna DB-5 (5% phenyl methylpolysiloxane)

^eRI: RI da literatura com coluna WAX (100% polyethyleneglycol) ou coluna DB-5 (5% phenyl methylpolysiloxane)

^fs/n: sinal/ruído

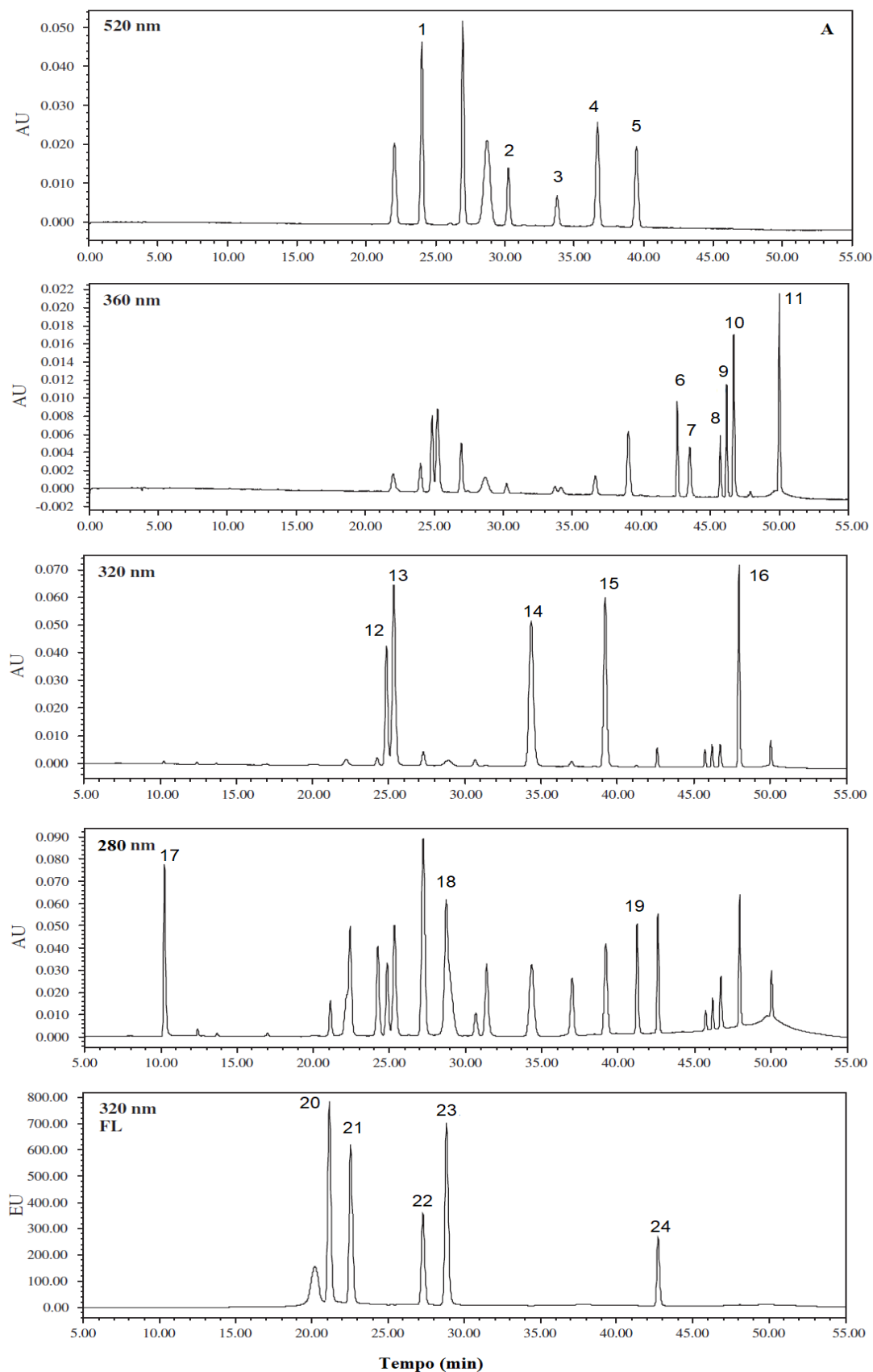
^gS: similaridade

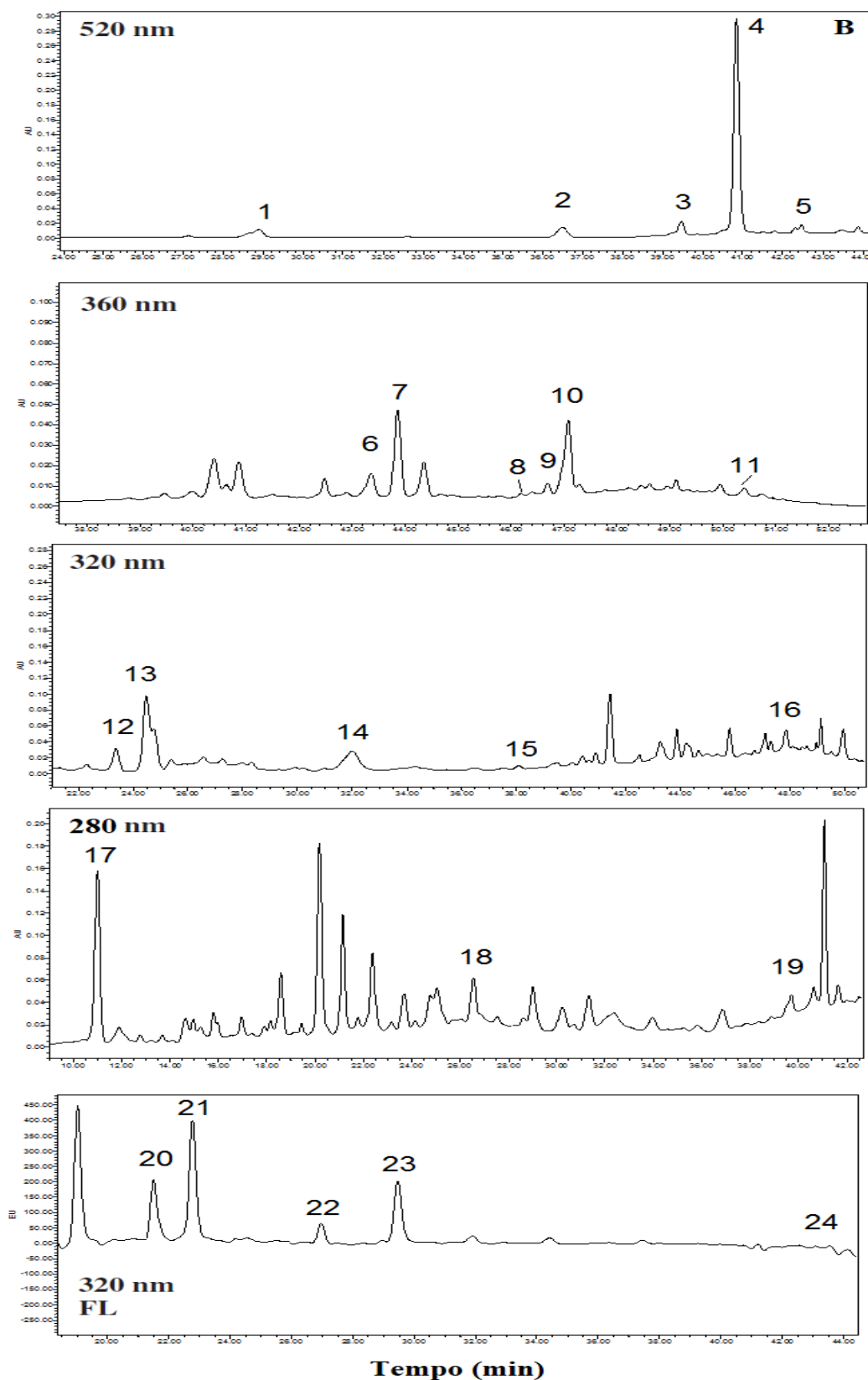
Anexo IX. Equação da curva de quantificação, coeficiente de determinação (R^2) e limite de detecção (LOD) dos compostos fenólicos.

COMPOSTOS FENÓLICOS	equação	R^2	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
galato (-)-epicatequina	$y = 122591x - 2556,5$	0,9962	0,07
galato (-)-epigallocatequina	$y = 132703x - 5981,3$	0,9993	0,19
(+)-catequina	$y = 10^7x + 6.10^6$	0,9887	0,01
(-)-epicatequina	$y = 10^7x + 5.10^6$	0,9838	0,01
procianidina A2	$y = 8.10^6x + 2.10^6$	0,9901	0,003
procianidina B1	$y = 80529x + 8156,9$	0,9997	0,03
procianidina B2	$y = 7.10^6x + 4.10^6$	0,9839	0,001
Flavanóis totais			
isoquercetina	$y = 22844x + 10748$	0,9984	0,04
caempferol-3-O-glucosídeo	$y = 25426x + 1397,2$	0,9987	0,06
isorhamnetina-3-O-glucosídeo	$y = 43690x + 2006,7$	0,9988	0,01
miricetina	$y = 75965x + 1050,5$	0,9992	0,01
quercetina	$y = 83734x + 2500,1$	0,9996	0,002
rutina	$y = 40716x + 1009,7$	0,9998	0,04
Flavonóis totais			
pelargonidina-3-O-glucosídeo	$y = 55444x + 5843,9$	0,9995	0,04
delfinidina-3-O-glucosídeo	$y = 37747x + 17541$	0,9990	0,09
malvidina-3-O-glucosídeo	$y = 55142x + 9098$	0,9976	0,03
peonidina-3-O-glucosídeo	$y = 67001x + 2076,4$	0,9976	0,01
petunidina-3-O-glucosídeo	$y = 45405x + 16107$	0,9984	0,11
Antocianidinas totais			
ácido gálico	$y = 173091x + 10779$	0,9987	0,07
ácido cafeico	$y = 121831x + 26031$	0,9988	0,08
ácido ferrúlico	$Y = 113729x + 15360$	0,9993	0,11
ácido clorogênico	$y = 65252x + 27046$	0,9986	0,02
ácido <i>p</i> -cumárico	$y = 137748x + 25549$	0,9999	0,05
Ácidos fenólicos totais			
<i>trans</i> -resveratrol	$y = 147196x + 12633$	0,9991	0,01

*mais informações em M.M.P. Natividade et al. Microchemical Journal 110 (2013) 665–674

Anexo X. Cromatogramas dos compostos fenólicos para a solução padrão (A) e vinho Cabernet Sauvignon (B) obtidos por HPLC.





*delfinidina-3-glucosídeo (1), pelargonidina-3-o-glucosídeo (2), peonidina-3-o-glucosídeo (3), malvidina-3-o-glucosídeo (4), petunidina-3-o-glucosídeo (5), rutina (6), isoquercitina (7), caemferol-3-o-glucosídeo (8), isorametina-3-o-glucosídeo (9), miricetina (10), quercetina (11), ácido clorogênico (12), ácido cafeico (13), ácido *p*-cumárico (14), ácido ferrúlico (15), resveratrol (16), ácido gálico (17), galato (-)-epigallocatequina (18), galato (-)-epicatequina (19), procianidina B1 (20), catequina (21), procianidina B2 (22), epicatequina (23), procianidina A2 (24).